

# Zeitschrift

für

# anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von GERHARD KRÜSS.

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, P. JANNASCH-Heidelberg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Lausanne, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, G. LUNGE-Zürich, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**  
in Göttingen in Frankfurt a. M.



Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 25. Mai 1917. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—. Das Schlussheft jedes Bandes, dessen Bandzahl durch 3 teilbar ist, enthält ein alphabetisches Autoren- und Sach-Register für diesen und die beiden vorausgegangenen Bände.





# Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
OTTO RUFF: Über die Bildung von Diamanten. Mit 4 Figuren im Text. (4. Januar 1917) . . . . .	73
RICHARD ZSIGMONDY: Die Keimmethode zur Herstellung kolloider Metall- lösungen bestimmter Eigenschaften. Mit 2 Figuren im Text. (10. Fe- bruar 1917) . . . . .	105
FRIEDRICH L. HAHN: Über den Verlauf der Reaktion zwischen Silber und Sulfid (Heparprobe). Mit 2 Figuren im Text. (22. Februar 1917) .	118
EMIL PODSZUS: Reindarstellung sehr reaktionsfähiger Metalle u. Metalloide. Mit 4 Figuren im Text. (6. Februar 1917) . . . . .	123
W. HERZ: Zur Kenntnis der inneren Reibung wässriger Salzlösungen. Mit 8 Figuren im Text. (24. März 1917) . . . . .	132

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung

## Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- D. BALAREW: Volumetrische Bestimmung der Pyrophosphorsäure.  
(3. März 1917).
- D. BALAREW: Die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Methyl- bzw.  
Äthylalkohole. (3. März 1917).
- D. BALAREW: II. Untersuchung über die Struktur der Pyrophosphorsäure.  
(3. März 1917).
- W. BACHMANN: Kolloidchemische Studien I. Über Dampfspannungsiso-  
thermen von Körpern mit Gelstruktur. (3. März 1917).
- W. BACHMANN: Kolloidchemische Studien II. Zur Kenntnis des Berlinerblau-  
Hydrosols. (3. März 1917).
- FRIEDRICH L. HAHN: Über die Bestimmung des Kupfers als Sulfür und  
durch Elektrolyse. (10. März 1917).
- GEORG KELLNER: Die binären Systeme aus den Bromiden der Alkali- und  
Erdalkalimetalle. (10. März 1917).
- W. HERZ: Zur Kenntnis der inneren Reibung wässriger Salzlösungen.  
(24. März 1917).
- WILH. KROLL: Über die Darstellung des amorphen Bors. (13. April 1917).
- W. EITEL: Über Vielstoffsysteme. (16. April 1917).
- D. BALAREW: Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Methyl- bzw. Äthyl-  
alkohol. (24. April 1917).
- D. BALAREW: Ein Hydrat eines Salzes, welches sich aus dem Lösungs-  
wasser bei Erhöhung der Temperatur abscheidet. (24. April 1917).
- D. BALAREW: Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyro-  
phosphat. (24. April 1917).
- C. HARRIES: Bemerkungen zu der Arbeit von RIESENFELD und BENCKER:  
Die Einwirkung von Ozon auf anorganische Verbindungen.  
(25. April 1917).
- J. M. KOLTHOFF: Die Titrierung der Kohlensäure und ihre Salze.  
(27. April 1917).

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit  
nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rück-  
sendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

## Über die Bildung von Diamanten.

Von OTTO RUFF.

Mit 4 Figuren im Text.

Angesichts der vielen vergeblichen Versuche, Diamant in größeren Kristallen herzustellen, könnte es leicht zwecklos erscheinen, deren Zahl durch unsere Mitteilung noch um einige zu vermehren. Indem wir aber im Gegensatz zu früheren Forschern auf diesem Gebiet nicht bloß eine einzelne Möglichkeit der Bildung von Diamant geprüft, sondern systematisch die Nachprüfung und Ergänzung möglichst aller bisher angegebenen Wege in Angriff genommen haben, glauben wir doch eine für jede spätere Forschung auf diesem Gebiete hinreichend nützliche Arbeit geleistet zu haben, um unsere Mitteilung gerechtfertigt erscheinen zu lassen. Die Zahl dieser Wege war freilich so groß und die Versuche selbst waren so zeitraubend, daß die Arbeit von 3 Jahren nicht ausgereicht hat, die Aufgabe zu erschöpfen. Der Ausbruch des Krieges hat die Arbeit unterbrochen. Da durch ihn aber auch ihre Fortsetzung, besonders im Gebiete der hohen Drucke, für längere Zeit unmöglich geworden ist, haben wir uns entschlossen, ihr Ergebnis den Fachgenossen mitzuteilen, obwohl es ursprünglich unsere Absicht gewesen war, solches nicht früher zu tun, als bis ein durchgreifender Erfolg erzielt war oder wenigstens alle Möglichkeiten für uns erschöpft waren. Insbesondere bedauern wir, daß uns die Wiederholung und Ergänzung der aussichtsreichen Versuche von A. LUDWIG<sup>1</sup> über das Schmelzen von Kohle in Wasserstoff von mehr als 1500 Atm. Druck nicht mehr möglich gewesen ist.

Der leitende Gesichtspunkt für unsere Versuche war letzten Endes aber weniger die Frage nach der Möglichkeit der Bildung

<sup>1</sup> A. LUDWIG, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 8 (1902), 273; *Chem. Ztg.* 1914, 266, Nr. 24.



von Diamant überhaupt — obwohl das Ergebnis der Versuche schließlich doch nur die Zahl dieser Möglichkeiten begrenzte — als die Frage nach der Möglichkeit seiner technischen Gewinnung. Es war für uns deshalb wichtiger, auf Wegen, welche nach den Angaben früherer Forscher zu Diamant führen sollten oder auf Grund theoretischer Überlegungen führen konnten, zu versuchen, fertige Diamanten zu vergrößern, als neue Wege zu suchen; unser Ziel war so gut wie ausschließlich die Herstellung von Diamanten solcher Größe, daß deren analytische Untersuchung und technische Verwertung zweckvoll erscheinen konnte.

Die Versuche sind deshalb vorzugsweise so durchgeführt worden, daß die Abscheidung von Diamant aus kohlenstoffhaltigen Gasen oder Flüssigkeiten bei den verschiedensten Temperaturen und Drucken, wenn irgend möglich auf fertigen Diamanten erstrebt wurde, so daß allein die einwandfreie Feststellung einer Gewichtszunahme den Erfolg verbürgen konnte. Nur wenn dies Verfahren nicht anwendbar war, bemühten wir uns um die Abscheidung von Diamanten ohne die Zugabe von Diamantkeimen.

Wir werden unsere Versuche in folgender Weise gruppieren und nach Möglichkeit in Tabellenform wiedergeben:

#### A. Versuche unter Atmosphärendruck.

##### I. Abscheidung von Kohlenstoff aus Gasen und Dämpfen.

###### 1. Gase für sich allein.

- a) bei 200—300°,
- b) bei etwa 415°,
- c) bei 750—800°,
- d) bei 3500—4000°.

###### 2. Gase, beladen mit Dämpfen von bei Zimmertemperatur festen und flüssigen Stoffen.

- a) bei etwa 450°,
- b) bei etwa 560°,
- c) bei etwa 680°.

##### II. Abscheidung von Kohlenstoff aus Flüssigkeiten.

###### 1. Flüssigkeiten organischer Herkunft.

- a) durch Wärmezufuhr,
- b) durch chemischen Umsatz.
- c) durch Belichtung.



2. Flüssigkeiten anorganischer Herkunft.

- a) durch Abkühlen kohlenstoffgesättigter Metallschmelzen, qualitativ und in einigen Fällen auch quantitativ;
- b) durch Überleiten kohlenstoffhaltiger Gase über leicht schmelzende Legierungen;
- c) durch Verdampfen kohlenstoffgesättigter Metalle, bzw. Karbide;
- d) durch Abkühlen kohlenstoffhaltiger Silikatschmelzen.

B. Versuche bei Drucken bis zu 3000 Atmosphären.

I. Abscheidung von Kohlenstoff aus Flüssigkeiten organischer Herkunft.

(Die Versuche mit Karbidschmelzen stehen noch aus.)

II. Abscheidung von Kohlenstoff aus Gasen.

III. Schmelzen und Verdampfen von Kohlenstoff.

Über die Art der Ausführung der Versuche wird bei den einzelnen Abschnitten berichtet werden.

Das wesentlichste Ergebnis der bisherigen Arbeit sehen wir in der Feststellung, daß sich Diamant bei allen bisher versuchten Wegen bis zu etwa 2000 Atmosphären, wenn überhaupt, so doch nur dann gebildet haben dürfte, wenn flüssiger bzw. gelöster oder dampfförmiger Kohlenstoff durch außerordentlich rasche Abkühlung in feste Form übergeführt wurde. Aber selbst dies Ergebnis, so wahrscheinlich es auch sein mag, ist nicht ohne Vorbehalt als Erfolg zu buchen; denn wir erhielten das als Diamant angesprochene Material neben amorphem oder graphitischem Kohlenstoff unter diesen Bedingungen stets nur in so kleiner Menge und so fein zerteilt, daß eine quantitative Analyse in einwandfreier Form nicht möglich war, und wir uns meist mit nicht einmal ganz einwandfreien qualitativen Belegen für das Vorhandensein von Diamant begnügen mußten.

Die tiefste Temperatur, bei der wir die Abscheidung von Kohlenstoff in Form eines feinen Pulvers mit Diamanteigenschaften noch zu verwirklichen vermocht haben, betrug etwa 1600°; alle bei niedrigerer Temperatur angestellten Versuche haben nur Graphit oder amorphen Kohlenstoff ergeben, wahrscheinlich deshalb, weil

es in diesem Temperaturgebiet nicht mehr möglich ist, Kohlenstoff in genügender Konzentration in Lösung oder als Dampf zu bekommen. Der bei ganz niedriger Temperatur, d. h. bei etwa 200 bis 800° aus chemischer Bindung abgespaltene Kohlenstoff ist überhaupt nur in amorpher Form erhalten worden. Die Löslichkeit und der Dampfdruck des Kohlenstoffes scheinen bei so niedriger Temperatur zu klein zu sein, als daß man wägbare Mengen Diamant in absehbarer Zeit niederschlagen könnte; scheidet man größere Mengen Kohlenstoff gewaltsam aus, so erreicht man nur die Bildung amorphen Kohlenstoffes, verfügt also bis zur vollendeten Bildung dieses weder über die Konzentration noch die Zeit, welche zur Einfügung einer größeren Zahl von Kohlenstoffmolekülen in das Raumgitter des Diamantkristalls erforderlich sind. Es ist dies bemerkenswert, weil die Umwandlungsgeschwindigkeit auch des als instabil<sup>1</sup> angenommenen Diamanten in Graphit bei so niedriger Temperatur unter allen Umständen außerordentlich klein ist, und deshalb um so weniger Bedeutung haben sollte, als ja auch amorpher Kohlenstoff gebildet wird, welcher rein thermodynamisch noch weniger stabil sein dürfte als Diamant. Die Bildung von Diamant in diesem Temperaturgebiet erscheint nach den zurzeit geltenden theoretischen Anschauungen darum nicht unmöglich. Trotzdem wird man auf Grund der im Nachstehenden mitgeteilten Erfahrungen sagen dürfen, daß Versuche zur künstlichen Erzeugung größerer Diamantkristalle bei Temperaturen unter etwa 1600° und wahrscheinlich auch bei Drucken unter etwa 1000 Atmosphären so gut wie aussichtslos sind.

Im Hinblick auf die Bedeutung, welche die Art der Gewinnung bzw. Reinigung und Identifizierung etwa gebildeten Diamants für die Beurteilung des Ergebnisses der Arbeit hat, sei auf die Beschreibung der benutzten Verfahren im ersten der folgenden Abschnitte besonders hingewiesen. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen der früher gelegentlich als Diamant bezeichneten Pulver sind Karborund, Aluminiumoxyd, vielleicht auch Quarz und glasige Silikate. Ihre Reaktionsträgheit unter denjenigen Bedingungen, welche für die Abscheidung der winzigen Diamantmengen aus meist großen Schmelzmassen gewählt werden müssen, läßt vor allem den Karborund und das Aluminiumoxyd bis zum Schluß die vermeintlichen

<sup>1</sup> ROTH u. WALLASCH, *Ber.* 46 (1913), 896; BOECKE, *Zeitschr. für Mineralogie, Geolog. u. Paläontol.* (1914), 321.



Diamanten begleiten. Die Entfernung dieser und auch aller übrigen Verunreinigungen erreichten wir aber durch längeres Erhitzen der Rückstände zunächst mit Flußsäure und Salpetersäure auf dem Wasserbad, dann mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe einzelner Salpeterkriställchen auf etwa 250° und schließlich im sauerstofffreien Chlorstrom auf 950—1000°.

Eine Literaturübersicht über die älteren Arbeiten hier zu geben, dürfte sich erübrigen; die wichtigeren sind in Anbetracht des großen Interesses, welches die Aufgabe bietet, allgemein bekannt, und in unseren Handbüchern aufgeführt; zudem wird sich weiter unten Gelegenheit zu entsprechenden Hinweisen finden, da wir die meisten der Arbeiten nachgeprüft haben. Im übrigen aber verweisen wir insbesondere auf die diesbezügliche Zusammenstellung in DOELTERS Handbuch der Mineralchemie.

## **A. Versuche unter Atmosphärendruck.**

### **I. Abscheidung von Kohlenstoff aus Gasen und Dämpfen.**

Es sollte festgestellt werden, ob sich bei der freiwilligen Zersetzung gasförmiger organischer Stoffe bei höherer Temperatur der Kohlenstoff auf vorhandenen Diamanten etwa als solcher abzuscheiden vermöchte.

In der Mehrzahl der Fälle wurden kleine Diamanten im Gewicht von einigen Centigrammen sorgsam gereinigt (s. u.), getrocknet und auf  $\frac{1}{100}$  mg abgewogen, auf  $\frac{1}{1000}$  mg geschätzt; dann wurden sie in Glas-, Porzellan- oder Nickelrohren in einem langsamen Strom des verzeichneten Gases und während der angegebenen Zeit erhitzt. War der Versuch beendet, so wurden die Diamanten wieder genau so behandelt, wie zu Beginn des Versuches und zurückgewogen. Reinigung: Da die Diamanten nur durch amorphen oder graphitischen Kohlenstoff verunreinigt sein konnten, war deren Reinigung vor und nach dem Versuch ziemlich einfach. Zunächst wurden sie zur Zerstörung des amorphen Kohlenstoffs mindestens 2 Stunden lang mit 60% iger Salpetersäure, dann zur Zerstörung des Graphits mindestens ebensolange mit rauchender Salpetersäure unter zeitweiliger Zugabe einer kleinen Messerspitze Kaliumchlorat auf dem Wasserbade erhitzt. Das dabei etwa gebildete Graphit-oxyd wurde durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 250° unter Zugabe von einzelnen Salpeterkriställchen zer-

stört, Säure- und Salzreste schließlich durch öfteres Dekantieren mit heißem reinen Wasser entfernt.

Diamant wird bei diesem Verfahren nicht merkbar angegriffen. Z. B. wog ein Diamant von 0.134725 g, welcher zusammen mit etwa ebensoviel feingepulvertem Achesongraphit bis zur Zerstörung des letzteren behandelt worden war, nach dem Versuch 0.134723 g.

Sehr viel schwieriger lagen die Verhältnisse bei einigen späteren Versuchen, z. B. I. 1. d), bei welchem der Dampf von Elektrodenkohlen durch Wasser abgeschreckt worden war. Hier mußte man wegen des Aschegehaltes der Kohle nicht nur mit den allotropen Kohlenstoffformen, sondern auch mit Karborund und Aluminiumoxyd und glasigen Silikaten rechnen. Zur Entfernung dieser wurde der von amorphem Kohlenstoff und Graphit in der zuvorgeschilderten Weise befreite diamanthaltige Rückstand zunächst 1 bis 2 Stunden mit 2—3 ccm Flußsäure unter Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, gewaschen und getrocknet, wodurch die Silikate und das Aluminiumoxyd beseitigt wurden. Der Rest wurde im Chlorstrom etwa 20 Minuten lang bei 950—1000° geglüht. Dadurch wurde der Karborund unter Abscheidung von amorphem Kohlenstoff und Bildung von Siliciumtrichlorid zerstört, der Diamant aber nicht angegriffen; freilich war die Voraussetzung dafür, daß das verwendete Chlor durch Überleiten über glühende Holzkohle von jeder Spur freien Sauerstoffs befreit worden war. ✓ Um ganz sicher zu gehen, legten wir deshalb dem Schiffchen mit dem diamanthaltigen Rest zwei Schiffchen mit Zuckerkohle vor oder brachten das diamanthaltende Schiffchen mit der Holzkohle in ein und dasselbe Rohr.

Bei der Verwendung von Bombenchlor konnten wir bei unseren Diamanten Gewichtsverluste bis zu 3% feststellen; bei Verwendung des über Holzkohle geleiteten Chlors blieb das Gewicht der Diamanten konstant. (Beispiel: 0.09275 g Diamant vor dem Glühen wogen nach 20 Minuten langem Glühen 0.09273 g.)

Der aus dem Karborund etwa gebildete amorphe Kohlenstoff wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure usw. wieder wie oben entfernt.

Wir haben versucht, Karborund und Aluminiumoxyd auch durch Schmelzen mit Kaliumbifluorid zu beseitigen. Es zeigte sich, daß bei 300° und vierstündigem Erhitzen die vollständige Zerstörung eines überaus feinen Karborundpulvers nicht zu erreichen ist, sondern erst bei 900—1000°; es ging bei dieser Temperatur aber nicht, ohne daß gleichzeitig auch der Diamant an Gewicht verlor.

Wir beobachteten z. B. an 0.06450 g Diamant binnen einer Stunde einen Gewichtsverlust von 0.00040 g = 0.6%. Der Gewichtsverlust dürfte allerdings



weniger durch das Kaliumbifluorid als durch den Sauerstoff der zugetretenen Luft veranlaßt worden sein, so daß anzunehmen ist, daß man bei Ausschluß von Luft auch auf diesem, allerdings weniger bequemen Wege zum Ziel kommen könnte.

Die qualitative Prüfung der Rückstände auf einen Gehalt an Diamant geschah mit Hilfe der folgenden drei Verfahren.

1. Durch Eintragen und Abschleudern in Azetylentetrabromid (spez. Gew. 3.0), in welchem die Diamanten niedersinken, Karborund und Aluminiumoxyd aber schwimmen. 2. Durch eine Untersuchung des Verhaltens im ultravioletten Licht auf Eisenblech und gegen Radiumbestrahlung auf Glimmerblättchen und 3. des Verhaltens im polarisierten Licht auf gewöhnlichen Objektträgern. Im ultravioletten Licht erkennt man die Diamanten an ihrer starken teils bläulichen, teils hellorangen Fluorenz auf dem nicht fluoreszierenden Metallblech, während Radiumbestrahlung ( $\alpha$ -Strahlen) sie zu starker gelblich weißer Fluoreszenz veranlaßt. Die Untersuchung im polarisierten Licht erwies sich als weniger zuverlässig, weil die Diamanten nicht immer isotrop, sondern auch schwach doppelt brechend erhalten werden.

Die von DOELTER empfohlene Bestimmung des Brechungsquotienten hat sich wegen der Geringfügigkeit der Rückstände in keinem Fall durchführen lassen.

### 1. Gase für sich allein.

#### a) Temperatur 200—300°.

Die Diamanten wurden in Glasröhren erhitzt, durch welche die nachstehend in Tabelle 1 erwähnten Gase mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 Blase pro Sekunde hindurchströmten.

Tabelle 1.

Gas	Temperatur	Dauer	Gewicht der Diamanten	
			vorher	nachher
Leuchtgas	200°	11 Tage	0.01145	0.01145
„	200	11 „	0.02221	0.02221
„	300	7 „	0.03124	0.03124
„	300	7 „	0.03125	0.03125
Azetylen	200	11 „	0.01845	0.01847
„	200	11 „	0.02456	0.02456
„	300	11 „	0.02221	0.02221
„	300	11 „	0.01145	0.01145
„	Zimmertemp.	2 Stunden	0.03125	0.03125
„	„	2 „	0.04634	0.04634
Kohlenstofftetra- chloriddampf	220°	8 Tage	0.01145	0.01145
„	220	8 „	0.02221	0.02221

Die beiden letzten Versuche bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

Eine über die Versuchsfehler hinausgehende Gewichtszunahme hat sich somit nicht feststellen lassen.

#### b) Temperatur etwa 415°.

Es fanden bei den hier wie im folgenden Abschnitt erwähnten Versuchen Porzellanrohre Verwendung, soweit in den Tabellen nichts anderes bemerkt ist. Das Erhitzen geschah in einem Gasofen. Die Gasgeschwindigkeit war noch etwas geringer, wie im vorhergehenden Fall; eine Blase in etwa 5 Sekunden. Die während der Versuche innerhalb 14 Tagen im ganzen durchgegangenen Gasmengen wurden bestimmt und sind in den nachstehenden Tabellen 2 und 3 angegeben.

Tabelle 2 (Temp. 415°; Dauer 14 Tage).

Gas	Gasmenge	Gewicht der Diamanten	
		vorher	nachher
Azetylen . . . . .	34 Liter {	0.00027 0.00042	0.00027 0.00039
Methan . . . . .	45 „ {	0.00054 0.00259	0.00041( ?) 0.00254
Leuchtgas . . . . .	202 „ {	0.00204 0.00266	0.00200 0.00253
Kohlenoxyd . . . . .	36 „ {	0.00058 0.00051	0.00058 0.00050

Die durchweg sehr kleinen Diamanten waren in Azetylen und Kohlenoxyd durch Kohleabscheidung geschwärzt worden, in den anderen Gasen klar geblieben. An Stelle einer Gewichtszunahme wurde in einzelnen Fällen eine Gewichtsabnahme festgestellt, deren Ursache nicht aufgeklärt worden ist, wahrscheinlich aber in Unvollkommenheiten der Ausführung gesucht werden muß, da diese Versuchsreihe zeitlich die zuerst ausgeführte der Art war.

#### c) Temperatur 750—790°.

Die Art der Durchführung und die Dauer der Versuche war dieselbe wie vorher.

In Azetylen und Kohlenoxyd war eine reichliche Kohleabscheidung und Schwärzung der Diamanten zu bemerken. Auch diese Versuche brachten keine wesentliche Gewichtszunahme.



Tabelle 3 (Temp. 750—790°; Dauer 14 Tage).

Gas	Gasmenge	Gewicht der Diamanten	
		vorher	nachher
Azetylen . . . . .	9.5 Liter {	0.000268 0.000388	0.000268 0.000399
Methan . . . . .	30.5 „ {	0.000410 0.002542	0.000399 0.002545
Leuchtgas . . . . .	152 „ {	0.002002 0.00253	0.002007 0.00251
Kohlenoxyd . . . . .	26 „ {	0.000582 0.000496	0.000576 0.000496

## d) Temperatur 3500—4000°.

Versuche, Diamanten durch Abschrecken von Kohlenstoffdampf zu erhalten.

## a. Lichtbogen in flüssiger Luft.

Die Kohleelektroden wurden vertikal in einem geeigneten Stativ<sup>1</sup> befestigt und in einen WEINHOLDSchen Zylinder mit flüssiger Luft eingesenkt. Zum Zünden wurde Wechselstrom von 5000 Volt verwendet; die Stromstärke betrug, während der Lichtbogen brannte, etwa  $\frac{1}{2}$  Amp. Während des Versuches reicherte sich die flüssige Luft allmählich an Sauerstoff an; es bestand deshalb die Gefahr, daß sich die Kohlen entzündeten. Der Versuch konnte deshalb nur kurze Zeit in Gang gehalten werden.

Der am Grunde des die flüssige Luft enthaltenden Gefäßes abgesetzte Staub wurde in der schon oben geschilderten Weise von amorphem Kohlenstoff, Graphit, Aluminiumoxyd und Karborund befreit. Das Überführen von einem Gefäß ins andere geschah durch Überspülen mit frisch destilliertem Wasser und Eintrocknen mit diesem, das Auswaschen durch Dekantation. Es war bei diesen Arbeiten nicht zu vermeiden, daß etwas von dem feinsten Pulver mit dem Waschwasser davon schwamm, und daß für die schließliche Kennzeichnung als Diamant nur ein kleiner Bruchteil (etwa 1 mg) des Pulvers übrig blieb. Was hinterblieb, waren sehr kleine, gelblich durchscheinende, im ultravioletten Licht stark orange leuchtende, im polarisierten Licht isotrope Splitterchen, die wir dieser Eigenschaften wegen als Diamanten ansprechen konnten.

<sup>1</sup> Homogenkohlen mit 0.27% Asche.

### $\beta$ . Lichtbogen in strömendem Wasser.

Zwischen zwei unter einer starken Brause horizontal eingespannten Kohleelektroden von etwa 4 cm Durchmesser wurde<sup>1</sup> einmal mit einem Wechselstrom von 30—40 Amp. (Maschinenspannung 120 Volt), zwei andere Mal mit Gleichstrom von 400 bis 600 Amp. (Maschinenspannung 50 Volt) ein Lichtbogen gezogen, und durch denselben hindurch mit der Brause Wasser gespritzt. Von dem Wasser (ca. 10 Liter) wurde der darin befindliche Schlamm abzentrifugiert und mit Salzsäure, 60%iger Salpetersäure, rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat erhitzt, um die Eisenteilchen der Elektrodenasche zu lösen und die Hauptmasse des amorphen Kohlenstoffs und Graphits zu zerstören. Der Rest wurde mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe einiger Kriställchen Salpeter auf etwa 250° erhitzt, bis der dann noch bleibende Rückstand weiß geworden war. Dieser wurde durch Waschen an der Zentrifuge gereinigt.

Der Rückstand (er wog bei dem dritten Versuch 0.0428 g) enthielt noch wesentliche Mengen Kieselsäure und wurde deshalb erst mit Flußsäure und dann mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum starken Rauchen erhitzt (Gewicht dieses Rückstandes vom dritten Versuch 0.0190 g). Er enthielt nun in allen drei Fällen sehr kleine und sehr wenige in Tetrabromazetylen untersinkende, im polarisierten Licht teils isotrope, teils schwach doppelbrechende, im ultravioletten Licht aufleuchtende Teilchen, die nach diesem Verhalten als Diamant angesprochen werden konnten. Ein Teil des Rückstandes verflüchtigte sich beim Erhitzen im Chlorstrom; nach Entfernung des abgeschiedenen amorphen Kohlenstoffs durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat hinterblieben beim dritten Versuch dann noch 0.0038 g, welche im ultravioletten Licht und bei Radiumbestrahlung das Diamantlicht nur noch schwach zeigten. Daß auch dieser Rückstand noch nicht einheitlich war, bewies dessen Verbrennung:

0.00151 g ergaben 0.00044 g Asche, entsprechend etwa 30% verbrannten Diamants.

Wenn also überhaupt Diamant entstanden war, so war dessen Menge zu unbedeutend, um zu einer Wiederholung dieser Versuche zu ermutigen.

<sup>1</sup> Homogenkohlen mit 1.7% Asche.



**γ. Tönender Lichtbogen (Versuch von LA ROSA).<sup>1</sup>**

LA ROSA<sup>1</sup> gibt an, daß sich beim tönenden Lichtbogen an den Elektroden Diamant bilde. Die Anordnung unseres Versuches zeigt die beistehende Fig. 1:

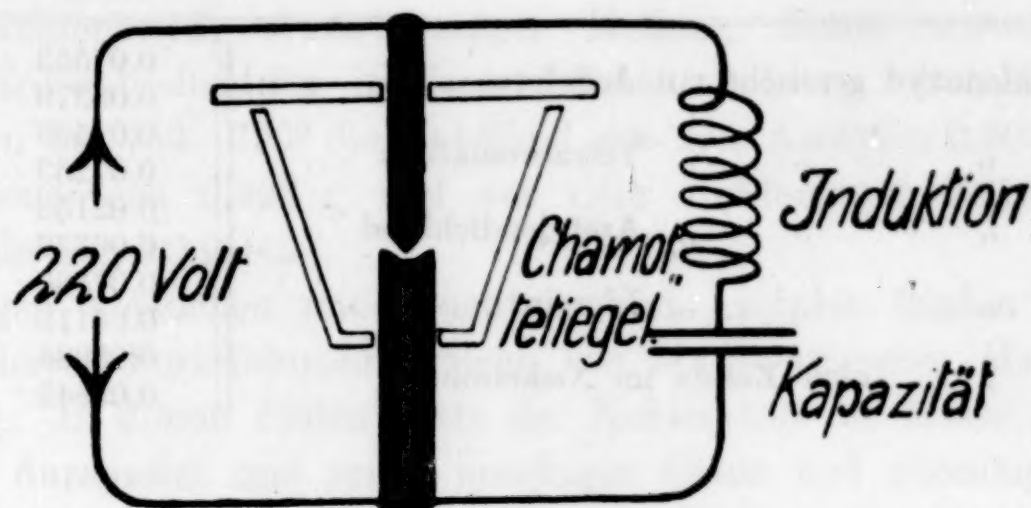


Fig. 1.

Strom 220 Volt, 5—10 Amp.; im Nebenschluß eine Kapazität von 40 M.F. und eine Induktionsspirale aus einem 2 m langen und 1½ mm starken Kupferdraht.

An den Elektrodenspitzen bildete sich, den Angaben von<sup>2</sup> LA ROSA entsprechend, eine harte, zusammengesinterte Schicht. Diese wurde zerrieben und in der oben geschilderten Weise auf Diamant verarbeitet; es hinterblieb kein wahrnehmbarer Rückstand.

Das Ergebnis blieb dasselbe, auch als der Schamottetiegel vor dem Versuch bis 3 mm über der unteren Elektrodenspitze mit Zuckerkohle gefüllt worden war.

## 2. Gase gemischt mit Dämpfen bei Zimmertemperatur fester und flüssiger Stoffe.

Das Kohlenoxyd wurde über Bimstein geleitet, auf dem die zu verdampfenden flüssigen oder festen Körper ausgebreitet waren. Die Diamanten wurden in Porzellan- oder Nickelröhren erhitzt. Die Versuchsanordnung war im übrigen wie zuvor. Gasgeschwindigkeit etwa eine Blase pro Sekunde.

<sup>1</sup> *Ann. d. Phys.* **30**, 369—380.

<sup>2</sup> Homogenkohlen mit 0.27% Asche.





Eine Zunahme der Diamanten über den Betrag der möglichen Versuchsfehler hinaus war in keinem Falle festzustellen.

Eine Kohlenstoffabscheidung in amorpher oder graphitischer Form fand trotzdem bei fast allen Versuchen statt. In den unter 1 und 2. beschriebenen Versuchen ergaben insbesondere Azetylen, Leuchtgas und Kohlenoxyd, etwas weniger Methan, dichte schwarzglänzende Kohleabscheidung in den erhitzten Rohren. Beispielsweise wurden bei 750—790° der Tabelle 3 aus dem Azetylen 0.609 g, aus dem Leuchtgas 0.323 g und aus dem Kohlenoxyd 0.213 g solcher Kohle abgeschieden.

In einigen Versuchen mit Leuchtgas und Azetylen fanden an Stellen glasierter Porzellanrohre solche aus MARQUARTScher Masse Verwendung. In diesen Fällen hatte der Kohlenstoff die Masse der Rohre ganz durchsetzt und zeigte speckigen Glanz und glasartigen Bruch. Offenbar hatte die Tonerde dieser Rohre den Zerfall der Gase besonders beschleunigt. Graphische Abscheidungen, ähnlich denjenigen in den Retorten der Gasfabriken, fanden sich bei mehreren Versuchen, in welchen Kohlenoxyd, gemischt mit den Dämpfen fester und flüssiger Verbindungen, Verwendung gefunden hatte.

## II. Abscheidung von Kohlenstoff aus Flüssigkeiten.

### 1. Flüssigkeiten organischer Herkunft.

#### a) durch Wärmezufuhr.

Die Diamanten wurden in der heißen Flüssigkeit während der angegebenen Zeit gehalten.

Tabelle 7.

Versuche, Kohlenstoff aus organischen Flüssigkeiten durch Erhitzen abzuscheiden.

Flüssigkeit	Temp. in C°	Dauer in Tgn.	Gew. d. Diamanten		Bemerkungen
			vorher	nachher	
Paraffin + Dextrin	300	7	0.02070	0.02070	Die Versuche bei 300° C ergaben keine Zunahme d.
Paraffin + Wachs	300	7	0.03079	0.03082	
„ „	300	7	0.02474	0.02474	
Paraffin + Graphitsäure	300	5	0.03358	0.03358	Diamanten, mit einer Ausnahme, d. zweifelhaft ist.
Rüböl	320	10	0.03389	0.03389	
Pech	300	5	0.03126	0.03125	

Tabelle 7. (Fortsetzung.)

Flüssigkeit	Temp. in C°	Dauer in Tgn.	Gew. d. Diamanten		Bemerkungen
			vorher	nachher	
Mannit	200	10	0.02366	0.02366	bei 200° C
Paraffin + Trioxymethylen	200	5	0.02364	0.02366	
„ „	200	5	0.03121	0.03121	
Paraffin	200	11	0.02293	0.02293	
Kolophonium	200	10	0.02474	0.02477	
„	200	7	0.02477	0.02481	
„	200	5	0.04639	0.04639	
„	200	9	0.03086	0.03086	
„	200	13	0.01774	0.01776	
„ <sup>1</sup>	200	13	0.04639	0.04643	
Wachs	200	10	0.04638	0.04639	
„	200	10	0.03082	0.03084	
„	200	7	0.03084	0.03087	
„	200	14	0.01566	0.01566	
„ <sup>1</sup>	200	14	0.03466	0.03466	
Rüböl	200	10	0.01139	0.01145	
„	200	10	0.02221	0.02221	
„	200	13	0.02367	0.02367	
Pech	200	13	0.03121	0.03126	bei 100° C
„	200	5	0.02367	0.02369	
Rizinusöl	200	10	0.03412	0.03412	
Paraffin	100	10	0.03463	0.03466	
„	100	3	0.01606	0.01609	
„	100	5	0.03466	0.03466	
„	100	5	0.01566	0.01567	
Rizinusöl	100	6	0.04913	0.04916	
Pech	200	13	0.02455	0.02455	
„	200	13	0.02373	0.02373	
Siegellack	200	11	0.03086	0.03086	
„	200		0.04645	0.04645	
Diphenylamin	200	13	0.04916	0.04916	
„	200	15	0.02366	0.02366	

<sup>1</sup> Die Schmelze wurde jeden zweiten Tag erneut.

Zum Teil wurden die Diamanten in einen Brei aus der betreffenden Flüssigkeit und solchen Stoffen eingebettet, von welchen man eine katalytische Beeinflussung des Zersetzungs Vorganges der Flüssigkeit erwarten konnte.



Tabelle 8.

Versuche, Kohlenstoff aus organischen Flüssigkeiten  
abzuscheiden.

Flüssigkeit	Temp. in C°	Dauer in Tgn.	Zusatz	Gew. d. Diamanten		Bemerkungen
				vorher	nachher	
Paraffin	300	8	$U_2O_6FeCl_3$	0.03085	0.03086	
„	300	18	$U_2O_6$	0.04528	0.04528	
„	300	18	$FeCl_3$	0.03086	0.03086	
Wachs	300	8	$U_2O_6$	0.01845	0.01856	
„	300	18	$U_2O_6$	0.01846	0.01846	
„	300	18	$FeCl_3$	0.04223	0.04223	
Nitrobenzol	200	7	—	0.04916	0.04916	
„	200	7	—	0.02366	0.02366	
Glyzerin	200	13	—	0.03390	0.03390	
„	200	13	—	0.03415	0.03415	
Paraffin	200	23	Na Amalg	0.03085	0.03086	
„	200	14	$NaUO_3$	0.03390	0.03390	
„	200	14	$NaUO_3$	0.03415	0.03415	
„	200	14	Na Amalg	0.02630	0.02631	
„	200	10	$UO_3$	0.02479	0.02479	
„	200	17	$UO_3$	0.03124	0.03124	
„	200	17	$FeCl_3$	0.03124	0.03125	
Wachs	200	8	—	0.02456	0.02455	
„	200	11	—	0.01847	0.01845	
„	200	31	—	0.03124	0.03124	
„	200	31	—	0.03125	0.03125	
„	200	15	Na Amalg	0.04529	0.04529	
„	200	15	$UO_3$	0.03086	0.03086	
„	200	15	Na Amalg	0.01845	0.01845	
„	200	10	$UO_3$	0.03390	0.03390	
„	200	10	$UO_3$	0.03415	0.03415	
„	200	10	$UO_3 + FeCl_3$	0.02631	0.02627	
„	200	10	$UO_3 + FeCl_3$	0.04644	0.04640	
„	200	19	$FeCl_3$	0.03467	0.03467	
Kolophonium	200	13	—	0.01145	0.01145	
„	200	13	—	0.02221	0.02221	
„	200	12	Na Amalg	0.03124	0.03124	
„	200	12	Na Amalg	0.03125	0.03125	
„	200	12	Na Amalg	0.02479	0.02479	

Zum Teil wurden die Flüssigkeiten in einem zugeschmolzenen Glasrohr, sei es mit, sei es ohne einen Zusatz von möglicherweise katalytisch wirkenden Stoffen erhitzt.

Tabelle 9.

Versuche, Kohlenstoff aus organischen Flüssigkeiten  
abzuscheiden.

Flüssigkeit	Temp. in C°	Dauer in Tgn.	Zusatz	Gew. d. Diamanten		Bemerkungen
				vorher	nachher	
Paraffin	300	11	—	0.04911	0.04913	{ Das Röhrchen war zersprungen; Zeit- punkt unbestimmt.
"	300	11	—	0.02450	0.02453	
"	200	8	—	0.01846	0.01845	
"	200	8	—	0.02453	0.02456	
Rüböl	300	8	—	0.03130	0.03127	
"	300	8	—	0.01846	0.01846	
Paraffin	250	18	Si <sub>1</sub> CaHg	0.02373	0.02373	
"	200	18	U <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0.04916	0.04916	
"	200	18	FeCl <sub>3</sub>	0.04585	0.04585	
"	200	18	—	0.01145	0.01145	
Rizinusöl	200	18	U <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0.01567	0.01567	
"	200	18	—	0.02220	0.02221	

b) durch chemischen Umsatz.

Das Halogen von Halogenkohlenstoffverbindungen sollte durch passende Zusätze von Metallen u. dergl. allmählich gebunden und so schließlich die Abscheidung von Kohlenstoff herbeigeführt werden. Soweit nötig wurden die Versuche in zugeschmolzenen Glasröhrchen ausgeführt.

Tabelle 10.

Versuche, aus Halogenkohlenstoffverbindungen Kohlenstoff  
abzuscheiden.

Verbindung	Temperatur in C°	Dauer in Tgn.	Zusatz	Gew. d. Diamanten		Bemer- kungen
				vorher	nachher	
CCl <sub>4</sub>	150	15	Hg	0.01589	0.01589	
C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	150	19	—	0.01845	0.01845	
	200	32	—	0.01591	0.01591	
	200	32	Hg	0.02365	0.02367	
	200	32	CBr <sub>4</sub>	0.04645	0.04645	
	200	32	Hg + CBr <sub>4</sub>	0.04916	0.04916	
	250	18	Hg	0.01774	0.01774	
	250	14	Si + Hg.	0.04645	0.04645	
	250	14	SiCa	0.01591	0.01591	
	250	14	SiCa	0.01567	0.01567	
CCl <sub>4</sub>	Siedetemp.	11	Silicium	0.02293	0.02296	
	"	11	"	0.02366	0.02371	



Tabelle 10 (Fortsetzung).

Verbindung	Temperatur in C°	Dauer in Tgn.	Zusatz	Gew. d. Diamanten		Bemer- kungen
				vorher	nachher	
CCl <sub>4</sub> <sup>1</sup>	Siedetemp.	9	Silicium	0.02296	0.02296	
	"	9	"	0.02371	0.02371	
Acetylen- tetrabromid	200	10	"	0.03389	0.03390	
	200	10	"	0.03412	0.03415	
Tetrachlor- äthan	Siedetemp.	9	Silber	0.01590	0.01589	
	"	9	"	0.02480	0.02479	
CCl <sub>4</sub>	"	5	"	0.02372	0.02373	
	"	5	"	0.02296	0.02297	
Acetylen- tetrabromid	"	5	"	0.01589	0.01589	
	"	5	"	0.02479	0.02479	
CCl <sub>4</sub>	"	4	Zinn	0.02373	0.02373	
	"	4	"	0.02297	0.02297	
Acetylen- tetrabromid	"	5	Ag	0.01589	0.01589	
	"	5	"	0.02479	0.02481	
	200	14	Al	0.03466	0.03466	
	200	16	"	0.01566	0.01566	
	200	15	Hg	0.04643	0.04645	
	200	13	"	0.01776	0.01776	
	Siedetemp.	10	HgAl	0.02630	0.02630	
	"	5	CCl <sub>4</sub> + Al	0.02297	0.02298	
	200	13	Hg	0.01566	0.01567	
	200	13	"	0.03466	0.03467	
	200	11	Paraffin	0.01146	0.01146	
	200	11	C <sub>2</sub> J <sub>4</sub> + Hg	0.03124	0.03124	
Tetrachlor- kohlenstoff	200	9	Hg	0.04528	0.04529	
	Siedetemp.	4	Sn	0.02373	0.02373	
	"	7	Si	0.01589	0.01590	
	"	7	Sb	0.03124	0.03124	
	"	35	CS <sub>2</sub>	0.01567	0.01567	
	"	35	Na Amalg	0.02372	0.02373	
	"	16	Si	0.01595	0.01595	
	"	16	Ca	0.04585	0.04585	
Tetrabrom- kohlenstoff	200	7	—	0.03124	0.03124	
	200	7	—	0.03125	0.03125	
	200	10	Paraffin	0.01146	0.01146	
	200	11	—	0.03390	0.03390	
	200	9	C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.03415	0.03415	
Kohlenstoff- dichlorid	Siedetemp.	13	Si	0.01590	0.01591	
	"	10	Hg	0.01776	0.01776	
	"	10	—	0.02373	0.02373	
	"	18	Hg + U <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0.023729	0.023729	
Azetylen- tetrajodid	200	5	Paraffin	0.02366	0.02366	
	200	11	"	0.03467	0.03467	
Hexachlor- benzol	200	11	"	0.03086	0.03086	
	200	11	"	0.02479	0.02479	

<sup>1</sup> Das CCl<sub>4</sub> war bereits beim vorigen Versuch benutzt.

## c) durch Belichtung.

Tabelle 11.

Versuche, Kohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff mit Hilfe ultravioletten Lichtes abzuscheiden.

Dauer	Gewicht d. Diamanten		Lichtquelle
	vorher	nachher	
1 Stunde	0.02654	0.02658	} Bogenlicht von Eisenkohlen durch Quarzlinen konzentriert
1 „	0.03387	0.03388	
12 Stunden	0.02657	0.02660	} Quecksilberdampf Lampe
12 „	0.03387	0.03388	
10 Tage	0.03463	0.03463	} Sonnenlicht
9 Stunden	0.02221	0.02221	
„	0.01145	0.01145	} Quecksilberdampf Lampe
„			

## 2. Flüssigkeiten anorganischer Herkunft.

## a) Durch Abkühlen kohlenstoffgesättigter Metallschmelzen.

Die Versuche dieses Abschnittes waren einerseits der Nachprüfung und Ergänzung derjenigen MOISSANS<sup>1</sup>, andererseits der Frage nach dem Einfluß der Temperatur auf die Diamantbildung aus kohlenstoffhaltigen Metallschmelzen gewidmet. Wenn Kohlenstoff bei sehr hoher Temperatur aus einem sehr schwer schmelzbaren Metall rasch und in genügender Menge zur Abscheidung gebracht werden konnte, war es denkbar, daß er sich zunächst in unterkühlter, geschmolzener Form abschied und durch die Erstarrung und rasche Abkühlung des Muttermetalles vor der Umwandlung in Graphit bewahrt blieb (1. Versuchsreihe  $\alpha$ ). Wenn es gelang, eine Legierung mit hinreichend niedriger Schmelztemperatur und größerem Lösungsvermögen für Kohlenstoff zu finden, durfte man hoffen, bei einem geeigneten Temperaturgefälle innerhalb der Legierung den gelösten Kohlenstoff auch auf fertigen Diamanten niederschlagen und diese so vergrößern zu können; Bedingung dabei war nur, daß die Ausscheidungs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit des Diamant wesentlich größer war, als dessen Umwandlungsgeschwindigkeit in Graphit (2. Versuchsreihe  $\beta$ ).

## 1. Versuchsreihen über 1350°.

 $\alpha$ ) qualitativ.

Die Versuche sind so ausgeführt worden, daß immer 10 g Metall oder Metallgemisch im Vakuum oder in einer Wasserstoffatmo-

<sup>1</sup> MOISSAN, Der elektrische Ofen. Berlin 1894. C. R. 116 (1893), 220.



späare im Kohletiegel eingeschmolzen, dabei an Kohlenstoff gesättigt und dann in Eiswasser oder Öl abgeschreckt worden sind. Der Kohletiegel befand sich in einem geschlossenen elektrischen Widerstandsofen, an dessen unterem Teil wir eine mit einer Klappe verschließbare Abschreckvorrichtung angebaut hatten. Die Klappe wurde, damit möglichst wenig Wasser- oder Öldampf in den Ofen trat, erst kurz vor dem Abschrecken geöffnet, und war so eingerichtet, daß sie der durchfallende Tiegel wieder schloß.

Das abgeschreckte Metall wurde je nachdem zunächst mit Salzsäure oder Salpetersäure oder Salzsäure-Salpetersäure oder Flußsäure-Salpetersäure behandelt, oder auch im Chlorstrom aufgeschlossen; die stets weniger als 0.5 mg betragenden Rückstände wurden ebenso wie bei den Versuchen zu Abschnitt I. 1. d) behandelt und untersucht.

Tabelle 12.

Zusammensetzung der Schmelze	Abschrecktemperatur	Mikroskopische Untersuchung des Rückstandes	Bemerkungen
Fe in Öl abgeschreckt	2200°	farblose, annähernd würfelförmige, isotrope Teilchen mit Diamantlicht u. bis zu 0.03 mm Durchmesser, daneben auch einige ähnliche doppelbrechende Teilchen	Einzelne Teilchen mit den von MOISSAN abgebildeten Formen.
Fe in Wasser abgeschreckt	2400°		
Fe mit 5% Si	2300°	kein Rückstand	Der gebildete Carborund ist im Chlorstrom aufgeschlossen worden.
„ „ 12% Si	2000°		
„ „ 25% Si	2000°		
reines Si	2100°		
Fe mit 25% Ti	über 2700°	sehr wenige und sehr kleine farblose isotrope Teilchen mit Diamantlicht	
„ „ 50% Ti			
Fe mit 25% V	über 2500°	Keine oder nur wenige farblose, isotrope Teilchen mit Diamantlicht	Im ursprünglichen, von Graphit und amorphem Kohlenstoff befreit. Rückstand größere farblose, doppelbrechende Kriställchen (bis 0.5 mm Durchm.) ohne Diamantlicht.
„ „ 50% V			
„ „ 75% V			
V rein	über 2750°		
Fe mit 25% W	über 2600°	Nur sehr wenige u. sehr kleine, farblose isotrope Teilchen mit Diamantlicht. Zu wenig Rückstand zur Untersuchung	In Öl abgeschreckt.
„ „ 50% W			
„ „ 66% W			
W rein			

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Zusammensetzung der Schmelze	Abschrecktemperatur	Mikroskopische Untersuchung des Rückstandes	Bemerkungen
Fe mit 25% Mo „ „ 50% Mo „ „ 75% Mo Mo rein	etwa 2500°	Nur sehr wenige u. sehr kleine isotrope Teilchen mit Diamantlicht	
Ni rein	etwa 2200°	einzelne kleine Teilchen mit Diamantlicht	
Co rein	etwa 1500°	kleine Teilchen mit Diamantlicht	
U in Öl abgeschreckt	über 2700°	zu wenig Rückstand zur Untersuchung	
Mn* in Öl abgeschreckt	etwa 1350°	kein Rückstand	

Die Mehrzahl der Versuche ergab somit die Bildung von Diamant. Deren Menge und Größe war aber so geringfügig, daß ein sicheres Urteil über den Einfluß der Wahl des Metalls oder der Höhe der Abschrecktemperatur aus ihnen nicht gewonnen werden konnte; immerhin schien es, als ob die eisenhaltigen Schmelzen die größeren Diamantmengen gegeben hätten — möglicherweise, weil bei den Eisenschmelzen die Abscheidung von Kohlenstoff während des Erkaltes eine besondere reichliche ist.

### β) quantitativ.

Um die Menge dieser Diamanten wenigstens ungefähr zu erfahren, haben wir uns bemüht, den Aufschluß einiger Eisenschmelzen so gut als möglich quantitativ zu gestalten, und zu dem Zweck zunächst auf den Chloraufschluß verzichtet. Der Rückstand wurde also nicht von Karborund befreit, sondern mit diesem erst in einem Platinschälchen gewogen, dann in einer Sauerstoffatmosphäre geglüht, um den Diamant zu verbrennen und dann wieder zurückgewogen. Trotzdem sind die mitgeteilten Werte Minimalwerte; denn ein gewisser Verlust an Diamantstaub ist bei der Vorbehandlung nicht zu vermeiden. Daß bei diesen Versuchen aber wirklich Diamant verbrannt worden ist, zeigt der letzte Versuch, bei welchem der Rückstand von 20 g kohlenstoffgesättigtem Eisen, schließlich noch durch Erhitzen im Chlorstrom von Karborund befreit worden war.



Tabelle 13

Substanz	Temperatur vor Abschrecken	Gewicht des diamantenthalt. Rückstandes			Durchm. mm
		vor Verbrennung in Sauerstoff	nach	Gewicht Verl.	
(Kohletiegel)		nur qualitativ untersucht			
8.2 g	1700°				0.05—0.10
8.3 „	1600°	0.223 mg	0.128 mg	0.095 mg	0.05—0.10
(Zirkontiegel)					
20.4 g	1900°	0.224 „	0.064 „	0.160 „	ca. 0.1
23.3 „	1600°	0.144 „	0.032 „	0.112 „	0.05—0.10
(Kohletiegel im Wasserstrahl abgeschreckt)					
18.6 g	1600°	0.235 „	0.0696 „	0.1654 „	0.05—0.10
(Kohletiegel in Eiswasser abgeschreckt)					
20.2 g	ca. 2100—2200° <sup>1</sup>	0.232 „	0.022 „	0.210 „	nicht bestimmt

In zwei weiteren Versuchen haben wir 300 g Eisen das eine Mal bei etwa 1800°, das andere Mal bei etwa 2200° im Hellberger Ofen mit Kohlenstoff gesättigt und dann auf eine Eisenplatte ausgegossen.

100 g des so abgeschreckten Eisens sind dann in derselben Weise wie die zuvor genannten Proben auf einen diamanthaltigen Rückstand verarbeitet worden; der Rückstand selbst aber (Versuch 1 = 0.0113 g; Versuch 2 = 0.0190 g) wurde im Chlorstrom erhitzt. Es hinterblieben 0.0050 bzw. 0.0100 g; diese aber enthielten keine in Sauerstoff verbrennbare Substanz mehr.

Es mag sein, daß bei diesen letzten Versuchen die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht groß genug gewesen war. Jedenfalls haben wir keine Veranlassung, auf Grund unseres Versuchsergebnisses an der Richtigkeit von MOISSANS Versuchen zu zweifeln<sup>2</sup>, der bei der Verbrennung seiner Diamanten von 0.006 g 0.023 g CO<sub>2</sub> erhalten hat. Die auf diesem Wege im günstigsten Fall erzielbare Diamantmenge ist aber zu klein, um irgendwelche Hoffnung auf eine technische Nutzung oder wesentliche Verbesserung des Verfahrens zu lassen.

## 2. Versuchsreihe unter 1350°.

Wenn es gelang, eine Legierung zu finden, in welcher sich Kohlenstoff in einiger Menge lösen und bei so niedriger Temperatur

<sup>1</sup> Die maximale Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen ist bei 2200° vorhanden. Das aus dieser Temperatur abgeschreckte Eisen ist aber immer, trotz intensivster Kühlung von Graphit so stark durchsetzt, daß es weich ist und von einem Innendruck keine Rede sein kann.

<sup>2</sup> Entgegen COMBES. *Mernit. scientif.* 17 (1903), 785; 19 II (1905) 492.

auch wieder zur Ausscheidung bringen ließ, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit des Diamanten in Graphit gegenüber seiner Bildungsgeschwindigkeit zurückblieb, durfte man hoffen, diesen Kohlenstoff auch auf fertigen Diamanten niederschlagen zu können. Legierungen wie die gewünschte, scheint es aber nicht zu geben; der Kohlenstoffgehalt der schließlich verwendeten Legierungen lag an der Grenze des eben noch nachweisbaren.

Wir haben uns vor allem um geeignet zusammengesetzte Eisenlegierungen bemüht und dabei als niedrigst schmelzende eine solche aus 100 Teilen Eisen, 100 Teilen Antimon und 60—75 Teilen Mangan gefunden. Dieselbe erstarrt bei  $850^{\circ}$ .<sup>1</sup> So haben wir denn unter Verwendung dieser Legierung, sowie von Blei, von Zinn und von Blei-Zinklegierung den folgenden Versuch angestellt.

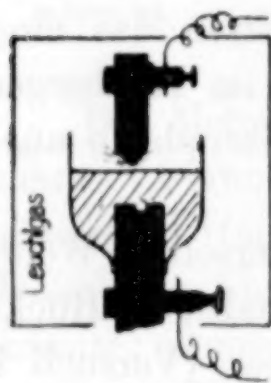


Fig. 2.

Zwischen der Oberfläche der geschmolzenen Legierung und einem Kohlestab wurde ein Lichtbogen gezogen. In dem Metall befand sich dicht unter der Oberfläche ein Diamant, der in einen Kohlestab eingelassen war. Das ganze befand sich in einer Leuchtgasatmosphäre, um das Verbrennen des Metalls zu verhindern (vgl. nebenstehende Fig. 2).

In dem Temperaturgefälle vom Lichtbogen zum Diamanten hofften wir, Kohlenstoff lösen und wieder ausscheiden zu können. Es war aber in keinem Falle eine Gewichtsveränderung der Versuchsdiamanten festzustellen, obwohl wir den Lichtbogen bis zu 6 Stunden brennend erhalten hatten. Wir mußten mit der Möglichkeit rechnen, daß eine solche Versuchsdauer wegen der geringen Löslichkeit des Kohlenstoffs in diesen Schmelzen zu kurz war.

Um eine längere Versuchsdauer zu ermöglichen, suchten wir der Schmelze den für die Übersättigung nötigen Kohlenstoff deshalb auf chemischen Wege zuzuführen:

#### b) Durch Überleiten von Leuchtgas und Azetylen über leicht schmelzende Legierungen.

Die Legierung befand sich in einem Tiegel aus reiner Kohle, der Tiegel in einem von Leuchtgas oder Azetylen durchströmten

<sup>1</sup> Die flüssigen Eisen-Mangan-Antimonlegierungen bilden innerhalb eines beträchtlichen Konzentrationsintervalles zwei nicht mischbare Schichten, eine obere antimonreichere, manganärmere und eine untere manganreichere, antimonärmere, mit etwa gleichem Eisengehalt. Die oben genannte Schmelze ist eine solche der oberen Schicht.



Tabelle 14.

Versuche, Kohlenstoff aus Metallschmelzen abzuscheiden.

Zusammensetzung der Schmelze	Dauer des Erhitzens	Gewicht d. Diamanten vorher	nachher	Temperatur in C°	Atmosphäre	Bemerkungen
Zinn-Zinklegierung 90% Sn	200 Std.	0.02055	konstant	300	Leuchtgas	klar
Silberamalgam ca. 1%	28 "	0.02091	"	250	Azetylen	"
Natriumamalgam ca 1%	28 "	0.04466	"	250	"	"
"	150 "	0.02657	"	200	"	"
Natriumamalgam 10% Na	33 Tage	0.01146	0.01146	200	Leuchtgas	"
" 15% Na	11 "	0.04525	0.04528	200	Azetylen	"
" 70% Na	15 "	0.03390	0.03390	200	"	"
Silberamalgam	150 Std.	0.01558	konstant	200	Leuchtgas	"
Blei gesättigt mit der Eisen- Mangan-Antimonlegierung	50 "	0.02991	"	400	"	"
Blei gesättigt mit der Eisen- Mangan-Antimonlegierung	75 "	0.02991	"	350	"	"
Blei gesättigt mit der Eisen- Mangan-Antimonlegierung	100 "	0.01556	"	400—450	"	Die Diamanten waren durch Graphitabscheid. geschwärzt
Bleiamalgam	19 Tage	0.02054	"		"	klar
Ca Amalg. 1—5% Ca	35 "	0.04223	0.04223	200	"	"
Zinnamalgam 50% Sn	34 "	0.02455	0.02456	200	"	"
Woodsches Metall	150 Std.	0.01595	0.01595	200	"	"
"	24 "	0.02991	konstant	250	"	Die Schmelze wurde stark gerührt
"	24 "	0.02991	"	250	"	Die Schmelze wurde stark gerührt
Zinn, Zink, Bleilegierung	24 "	0.03388	"	300	"	Die Schmelze wurde stark gerührt

Blechkästchen. In die Legierung tauchte ein Kohlestab, in welchen zwei Diamanten eingelassen waren. Der Tiegel wurde von außen elektrisch geheizt, während der Kohlestab, welcher von der Oberfläche des Metalles ab mit dickem Kupferdraht umwickelt war, Wärme nach außen ableitete. Es ergab sich so ein Wärmestrom von der Tiegelwand zum Kohlestab, durch dessen Wirkung Kohlenstoff an der heißen Tiegelwand gelöst und am Stab bzw. den Diamanten wieder abgeschieden werden sollte.

Die Versuche haben also in keinem einzigen Falle zu einem Erfolg geführt. Die große Zahl von Versuchen mit Amalgamen hatte ihren Grund zunächst in der leichten Schmelzbarkeit der Amalgame; dann aber auch in der Hoffnung, daß der Mitteilung WERNER VON BOLTONS über die Bildung von Diamanten eine richtige Beobachtung zugrunde gelegen hätte. Nach WERNER VON BOLTON sollten sich beim Überleiten von Azetylen über Natriumamalgam Diamanten bilden.<sup>1</sup> WERNER VON BOLTON ist aber offenbar das Opfer einer Täuschung geworden; denn wir haben nicht bloß die Diamanten gewogen, sondern auch die Oberflächenschicht unserer Amalgame auf das Vorhandensein von Diamanten untersucht, — ohne jeden Erfolg.

#### c) Durch Verdampfen kohlenstoffhaltiger Metalle.

Wir haben im elektrischen Vakuumofen teils unter vermindertem, teils unter atmosphärischem Druck, teils durch indirektes Erhitzen, teils im Lichtbogen Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Aluminium, Chrom, Wolfram, Molybdän, Titan und Zirkon in Karbide verwandelt, und die Karbide dann verdampft. In allen Fällen hinterblieb, wenn überhaupt etwas, dann nur blätteriger Graphit.

Wir haben über diese Versuche zum Teil schon in anderem Zusammenhang berichtet, zum Teil konnten die betreffenden Arbeiten noch nicht völlig abgeschlossen werden.

#### d) Durch Abkühlen kohlenstoffhaltiger Silikatschmelzen.

1. Nach dem Vorgang von HASLINGER<sup>2</sup> wurde zunächst eine Silikatschmelze von der Zusammensetzung des Muttergesteins der Diamanten, des Kimberlits, angewandt. Die Schmelze wurde in einem Graphittiegel bei etwa 1500° derart erhitzt, daß ein Temperaturgefälle von der Außenseite des Tiegels nach der Mitte hin er-

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Elektrochemie* **16** (1910), 667 u. **17** (1911), 970.

<sup>2</sup> *Wiener Monatshefte f. Chem.* **23** (1902), 817; *Sitzungsber. Wiener Akad.* **111** (1902), 622.



wartet werden konnte, etwa 1 Stunde so gehalten und dann durch Herausnehmen aus dem Ofen rasch abgekühlt. Der Nachweis einer Abscheidung von Diamant sollte sowohl durch Untersuchung des aus der Schmelze ausgeschiedenen Kohlenstoffes, als auch durch eine Bestimmung des Gewichtes von Diamanten nachgewiesen werden, welche in die Schmelze eingehängt worden waren. Keiner der Versuche wies auf die Abscheidung von Diamant hin.

Der Aufschluß der Schmelzflüsse mit Flußsäure-Schwefelsäure-Salzsäure, und die Aufarbeitung der dabei gebliebenen Rückstände geschahen ähnlich dem schon oben für I. 1. d) unter A. I. geschilderten Verfahren.

Tabelle 15.

Zusammensetzung der Schmelze		
37 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	SiO <sub>2</sub>	I. Versuch ohne Diamanten und mit 2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Graphit- zusatz. Die Untersuchung des Rückstandes ergab keinen Diamant.
4.1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	TiO <sub>2</sub>	
6.6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
7.7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	II. Versuch mit Diamanten (Temperaturgefälle zum Diamant) und 2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Graphitzusatz. Gewicht des Diamant vorher nachher
6.1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	FeO	
25.2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	MgO	
10.03 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	CaO	
2.6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Na <sub>2</sub> O	
0.64 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	MnO	
		0.053570 g 0.053574 g

2. In einer zweiten Versuchsreihe wurden erst Orthoklas und dann das Augit-Ackermanit-Olivin Eutektikum im Kohletiegel unter Umrühren zwei Stunden lang auf 1500° erhitzt; die Schmelzflüsse wurden durch Eingießen in Öl abgeschreckt.

Das Ergebnis war durchaus negativ. Diamanten waren nicht zu finden.

3. Viel Aufsehen in den Zeitungen hatten die Versuche von BOISMENU erregt, dessen Angaben zufolge geschmolzenes Calciumkarbid bei der Elektrolyse eine Abscheidung von Diamant an der Kathode geben sollte. Wir erhitzen Calciumkarbid auf etwa 2000—2200°, schickten einen Strom von etwa 20 Amp. durch es hindurch (11 Volt) und untersuchten die sowohl an der Kathode, wie an der Anode abgeschiedenen Massen.

Das Carbid wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt, die größeren Kohlestückchen wurden durch Auslesen entfernt und die leichteren durch Schlämmen mit Wasser beseitigt. Der hierbei bleibende Rückstand wurde 2 Tage lang mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt; hierbei blieb ein erheblicher Rückstand

von sehr harten, farblosen und durchsichtigen Kristallen, der aber beim Überleiten von Chlor bei dunkler Rotglut zum größten Teil unter Bildung von Siliciumtetrachlorid verflüchtigt werden konnte. Der geringfügige nun bleibende Rückstand wurde mit Tetrabromazetylen nach der Schwebemethode behandelt, um die etwa vorhandenen schwereren Diamantteilchen abzuscheiden. Aber das wenige, was noch schwerer als Tetrabromazetylen in diesem zu Boden gesunken war, wurde bei längerer Behandlung mit Salpetersäure und Flußsäure und danach mit rauchender Salpetersäure und Kalumchlorat gelöst.

Diamanten ließen sich also in keinem Versuchsstadium nachweisen; es wurden zwei Versuchsreihen mit demselben Ergebnis durchgeführt.

### B. Versuche bei Drucken bis zu 3000 Atmosphären.

Die zur Erzielung der Drucke gebrauchte Einrichtung zeigen schematisch die nachstehenden Skizzen, und zwar Fig. 3 in der Gesamtanlage, Fig. 4 in einem Querschnitt durch die Bombe mit derjenigen Inneneinrichtung, welche wir beim Erhitzen fertiger Diamanten in Kohlenstoff abscheidenden Flüssigkeiten und Gasen benutzt haben. Die Einrichtung ist in engster Anlehnung an die von JOHNSTON und ADAMS beschriebene<sup>1</sup> von der Augsburger Maschinenfabrik A.-G. gebaut, und von dem Maschinenmeister meines Institutes PAUL GESELLE zusammengestellt worden. Hinzugefügt haben wir den Multiplikator mit Akkumulator, um den Druck in der Bombe dauernd aufrecht erhalten zu können, auch dann, wenn geringfügige Gasverluste ein allmähliches Sinken des Druckes herbeiführten, und geändert das Zwischengefäß zwischen Multiplikator und Bombe, welches bei der Kompression von Gasen Verwendung gefunden hat. Das letztere war zweischenklig und zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, so daß geeignet angebrachte Kontakte in den Köpfen die Einschaltung des Stromes zweier Läutwerke veranlaßten, sobald das Quecksilber in dem einen der Schenkel den Kontakt im Kopf erreichte. Bezüglich der Inneneinrichtung der Bombe dürfte die Zeichnung alle wünschenswerten Einzelheiten wiedergeben.

Besondere Schwierigkeiten bereitete die Dichtung der Ventile in den Ventilstöcken und Kolbenpackungen im Multiplikator, sowie

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 11. Wir sind den Herren auch für die Erlaubnis zur Besichtigung ihrer Einrichtung in Washington zu Dank verbunden.



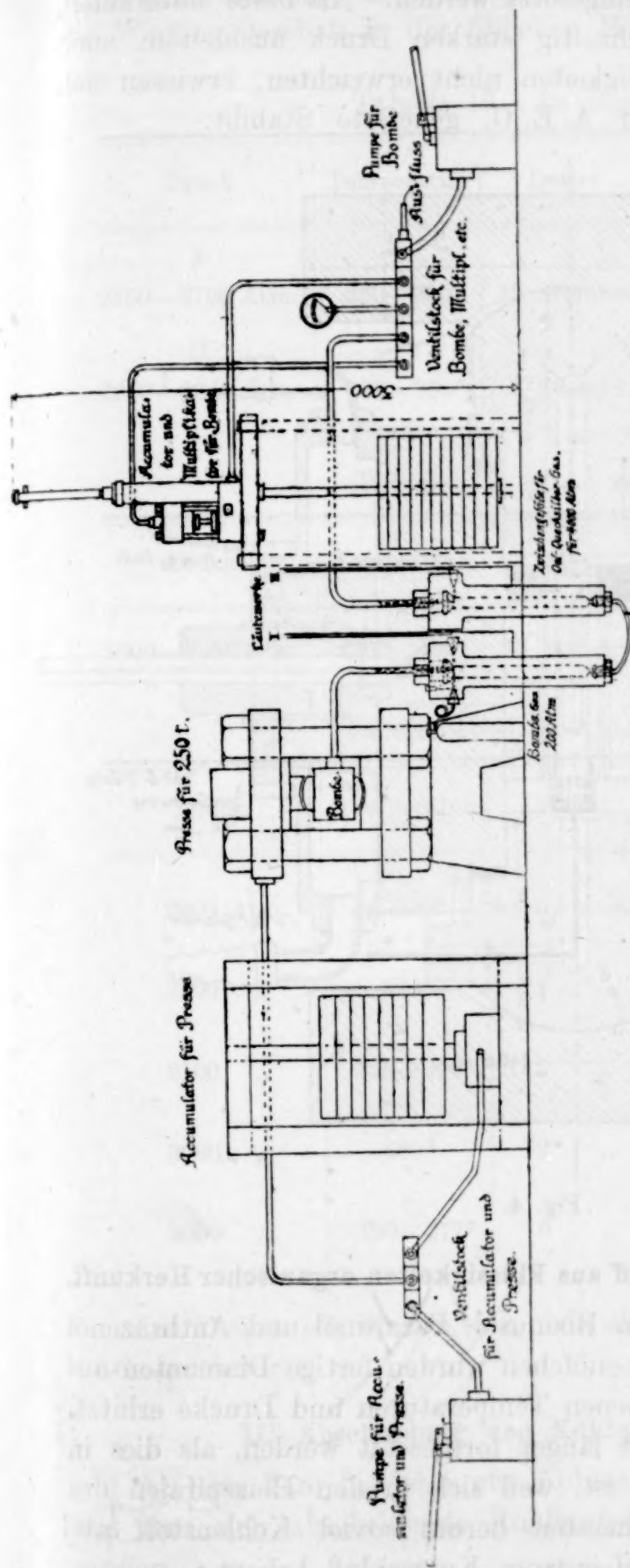


Fig. 3. Hochdruckanlage. Schematisch etwa 1:10.

diejenige der Einführungsstellen für die Thermoelement- und Heizstromdrähte an der Bombe. Indem wir aber alle Lederpackungen durch solche aus Lagermetall, alle Bronzespindeln durch solche aus hochpoliertem Stahl ersetzten, erreichten wir eine befriedigende Dichtung der Ventile und Kolbenpackungen. Die Dichtung der Einführung für die Drähte des Thermoelements und Heizstromes für den Ofen, versuchten wir nach der Vorschrift von JOHNSTON und ADAMS zunächst mit Speckstein, erreichten sie aber erst in befriedigender Weise, als wir Isolierkitt an der Innenseite aufschmolzen, welcher durch den hohen Druck dann in den Speckstein eingepreßt wurde. Wo keine Gase, sondern Flüssigkeiten in der Bombe unter hohen Druck gesetzt waren, verwendeten wir als letzte Dichtung Zahnzement. In der zweiten und dritten der folgenden Versuchsreihe mußten

die Bombenköpfe isoliert eingesetzt werden. Als beste Materialien, welche isolierten und gleichzeitig starken Druck aushielten, auch in den verwendeten Flüssigkeiten nicht erweichten, erwiesen sich Zelluloid und der von der A. E. G. gelieferte Stabilit.

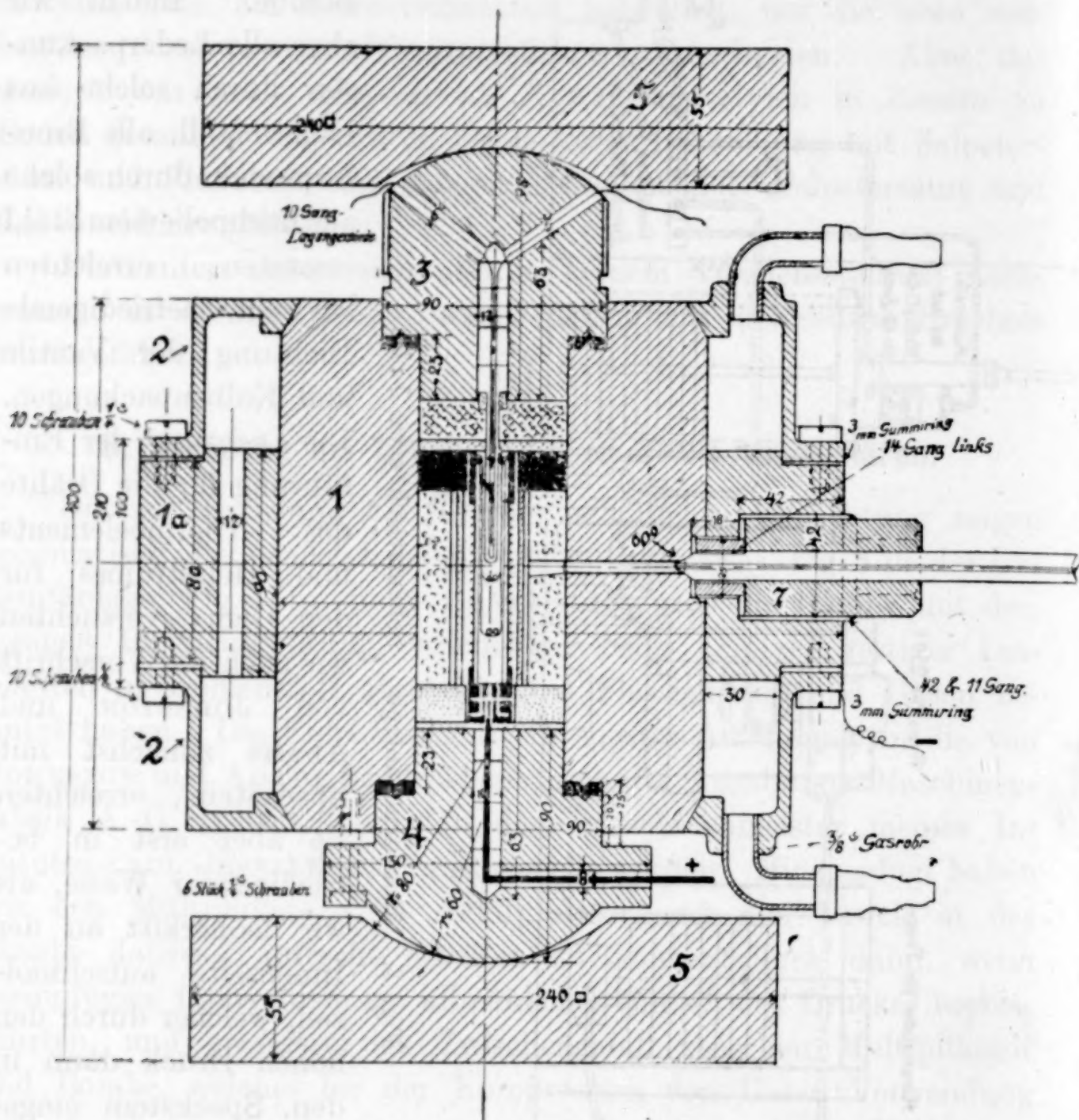


Fig. 4.

#### I. Abscheidung von Kohlenstoff aus Flüssigkeiten organischer Herkunft.

Als Flüssigkeiten fanden Rizinusöl, Paraffinöl und Anthrazenöl Verwendung. In dem Bombenöfchen wurden fertige Diamanten auf die in den Tabellen angegebenen Temperaturen und Drucke erhitzt. Die Versuche konnten nicht länger fortgesetzt werden, als dies in den Tabellen angegeben ist, weil sich in den Heizspiralen des Öfchens und um die Diamanten herum soviel Kohlenstoff abgeschieden hatte, daß der Heizstrom Kurzschluß bekam.



Die Reinigung der Diamanten vor und nach dem Versuch für die Wägung geschah in der üblichen Weise.

Tabelle 16. In Rizinusöl.

Druck	Temperatur	Dauer	Gewicht der Diamanten	
			vorher	nachher
I				
2450—2700 Atm.	260—320°	12 Stunden	{ 0.05321 0.02532	{ 0.05322 0.02532
II				
2200—2640 Atm.	300—380°	6 Stunden	{ 0.05321 0.02532 0.05462	{ 0.05319 0.02534 0.05457

Tabelle 17. In Paraffinöl.

Druck	Temperatur	Dauer	Gewicht der Diamanten	
			vorher	nachher
2000—2600 Atm.	300—400°	72 Stunden	{ 0.05319 0.07613	{ 0.05351 0.07612

Tabelle 18. In Anthrazenöl.

Druck	Temperatur	Dauer	Gewicht der Diamanten	
			vorher	nachher
2900 Atm.	ca. 330°	5—6 Stunden	{ 0.05323 0.07631 0.02534	{ 0.05322 0.07634 0.02532
2300 „	328°	24 „	{ 0.05322 0.07634 0.02532	{ 0.05321 0.07635 0.02531
2100 „	328—330°	12 „	{ 0.05321 0.07635 0.02531	{ 0.05331 0.07638 0.02528
3000 „	680°	72 „	{ 0.05331 0.07638 0.02528	{ 0.05329 0.07637 0.02531
3000 „	190—277°	6 „	{ 0.05329 0.07637 0.02531	{ 0.05321 0.07635 0.02531

Die Diamanten zeigten sich nach allen Versuchen durch Graphit stark geschwärzt.

## II. Abscheidung von Kohlenstoff aus Gasen.

Als Gas kam bis jetzt nur Kohlenoxyd zur Verwendung. Der aus ihm sich abscheidende Kohlenstoff sollte die Diamanten vergrößern.

Tabelle 19.

Druck	Temperatur	Dauer	Gewicht der Diamanten vorher	Diamanten nachher
250 Atm.	ca. 400°	1½ Stunden	0.02532	0.02530
1000 „	„ 250°	18 „	0.05329	0.05329

In beiden Fällen war am Schluß des Versuches das Öfchen, welches den Diamanten enthielt, von ausgeschiedenem Kohlenstoff dicht erfüllt.

### III. Schmelzen und Verdampfen von Kohlenstoff.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. Bei der ersten fanden Wasser und Ligroin für die Füllung der Bombe Verwendung, bei der zweiten Kohlenoxyd. In beiden Versuchsreihen wurde einerseits ein Kohlenstäbchen<sup>1</sup> so hoch als möglich, eventuell bis zum Durchbrennen erhitzt, andererseits ein direkter Lichtbogen zwischen zwei Kohlenstäbchen erzeugt. Bei der Verwendung von Heizstäbchen schied sich in Benzin um das Heizstäbchen herum in dem Maße als die Temperatur stieg, Kohlenstoff in solchen Massen aus, daß ein Durchbrennen des Stäbchens nicht zu erreichen war und schließlich selbst Kurzschluß in der Flüssigkeit eintrat. Der ausgeschiedene Kohlenstoff war um das Stäbchen herum graphitisch, in weiterer Entfernung amorph.

In Wasser konnte das Stäbchen mit einem Strom von 35 Amp. und 80 Volt bei einem Durchmesser von 1½ mm innerhalb 5 Sekunden durchgebrannt werden. Die Enden, an denen der Lichtbogen gebrannt hatte, zeigten harte, graphitische Schmelztropfen. Einige ebensolche fanden sich auch am Grund der Bombe, darin aber keine Spur von Diamant. Der Versuch ist insofern bemerkenswert, als der seiner Form nach zweifellos geschmolzene Kohlenstoff<sup>2</sup> durch das umgebende Wasser ungemein rasch abgekühlt worden sein mußte, und als trotzdem der geschmolzene Kohlenstoff nicht zu Diamant, sondern zu Graphit erstarrt war.

Der entsprechende Versuch mit Kohlenoxyd verlief ebenso, wie derjenige mit Benzin. Die Leitfähigkeit des Stäbchens wurde beim Hindurchschicken des Stromes immer größer, und ein Durch-

<sup>1</sup> Homogenkohlen mit 0.27% Asche.

<sup>2</sup> Daß es sich hier um wirklich geschmolzenen Kohlenstoff handelte, kann nach den Versuchen von LUDWIG (l. c.). FERDINAND BRAUN (*Ann. d. Phys.* 17 [1905], 359 und LUMMER („Verflüssigung der Kohle“, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn 1914) kaum noch zweifelhaft sein.



brennen des Stäbchens war nicht zu erreichen. Der Anfangsdruck betrug in den drei Versuchsreihen 1500 Atmosphären, stieg aber während der Versuche rasch auf über 2000 und bis zu 3000 Atmosphären. Bei dem Durchbrennen des Kohlenstäbchens in Wasser zeigte das Manometer vorübergehend selbst über 3000 Atmosphären.

• Zur Erzeugung des Lichtbogens wurde in die Bombe eine kleine automatisch sich regulierende Bogenlampe eingebaut, welche im Wesentlichen aus den zwei Kohlenstäbchen bestand, deren eine in einer weichen Eisenfassung steckte; die letztere wurde bei Kurzschluß von einer eingebauten Stromspule gehoben und dann der Abstand der Kohlenspitzen konstant. Es machte keine Schwierigkeit, in Wasser und Kohlenoxyd einen Lichtbogen zu erzeugen und für einige Augenblicke zu erhalten, wie die Untersuchung der Kohlenspitzen erwies, an denen sich wieder graphitische Schmelztropfen<sup>1</sup> befanden. Der Lichtbogen ließ sich aber nicht längere Zeit erhalten, da unter der hohen Spannung der intermittierenden Induktionsströme und dem rasch ansteigenden Druck in der Bombe die Isolierung der Bombenköpfe nachgab oder im Innern der Bombe Kurzschluß eintrat.

Meinen Assistenten, den Herren Dr. GOERGES, dem inzwischen leider gefallenen Dr. LAUK und Herrn Dipl.-Ing. FOEHR, sowie Herrn Maschinenmeister PAUL GESELLE, schulde ich für ihre treue und gediegene Mitarbeit an der von soviel Mißerfolg begleiteten Aufgabe herzlichen Dank.

Wir erfreuten uns bei dieser Arbeit der materiellen Unterstützung durch die Badische Anilin- und Sodafabrik, deren Leitern, den Herren Professor Dr. CARL MÜLLER, Dr. C. BOSCH, Geheimrat Dr. BERNTHSEN und dem inzwischen leider verstorbenen Dr. SAPPER wir zu großem Danke verpflichtet sind.

### **Zusammenfassung.**

Die Nachprüfung der verschiedenen Möglichkeiten für die Bildung von Diamant ist bei Temperaturen bis etwa 3000° und Drucken bis etwa 3000 Atmosphären so weit es irgend anging, quantitativ, d. h. durch die Feststellung einer etwaigen Änderung des Gewichts fertiger Diamanten vollzogen worden; dabei ist das Temperaturgebiet von etwa 250—650° besonders berücksichtigt worden. Un-

<sup>1</sup> Völlig aschefrei.

berücksichtigt geblieben, wegen des Kriegsausbruchs, sind von den wichtigen älteren Versuchen im wesentlichen nur diejenigen von A. LUDWIG.

Es hat sich gezeigt, daß keine der angegebenen Möglichkeiten eine über die Größe der Versuchsfehler hinausgehende Gewichtsvermehrung fertiger Diamanten gestattet,

daß die Richtigkeit des Ergebnisses der Versuche MARSDENS und MOISSANS nicht angezweifelt werden darf,

daß dagegen die Mitteilungen von LA ROSA, HASSLINGER, W. v. BOLTON und BOISMENU über die Bildungsweise von Diamant auf unvollständiger bzw. ungenauer Beobachtung beruhen dürften.

**Danzig und Breslau, Anorganisch-chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Januar 1917.



## Die Keimmethode zur Herstellung kolloider Metallösungen bestimmter Eigenschaften.

VON RICHARD ZSIGMONDY.

Mit 2 Figuren im Text.

Für viele physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen ist es erforderlich, kolloide Lösungen bestimmten Zerteilungsgrades zu besitzen. Die Herstellung derartiger Hydrosole ist nicht ganz leicht, namentlich dann, wenn daran noch die Forderung geknüpft wird, daß die Submikronen untereinander annähernd gleiche Größe besitzen sollen.

Zuweilen erhält man derartige gleichteilige Hydrosole durch Zufall, bei Einhalten gegebener Vorschriften, hat es dann aber nicht in der Hand, die Größe der Submikronen willkürlich zu variieren.

Besonders günstige Verhältnisse lagen in dieser Hinsicht vor beim Goldrubinglas<sup>1</sup>, wo die Bedingung der Gleichteiligkeit gut erfüllt war, und die Größe der Einzelteilchen durch Maßnahmen bei der Herstellung (Veränderung der Zusammensetzung des Glases, Art der Kühlung und des Anwärmens) weitgehend variiert werden konnte, derart, daß ein Glas nur amikroskopisch feine, andere Rubingläser aber Submikronen der verschiedensten Größe zwischen 8 und 200  $\mu\mu$  enthielten; immer aber ein bestimmtes Glas solche bestimmte Teilchengröße.

Recht gute gleichteilige Hydrosole erhielt ich auch oft nach der Formolmethode<sup>2</sup>, kolloide Goldlösungen, die dann ebenso wie die Rubingläser bei den ersten ultramikroskopischen Untersuchungen Anwendung fanden. Von der Gleichteiligkeit überzeugt man sich

---

<sup>1</sup> SIEDENTOPF und ZSIGMONDY, *Drudes Ann.* 10 (1903), 1. ZSIGMONDY  
Zur Erkenntnis der Kolloide, Seite 128—131.

<sup>2</sup> ZSIGMONDY, *Liebigs Ann.* 301 (1898), 29.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 99.

im Ultramikroskop durch Betrachtung der Helligkeit der Submikronen; diese variiert außerordentlich stark mit der Teilchengröße (bei massiv erfüllten Goldteilchen proportional dem Quadrat des Volumens), so daß diese Eigenschaft ein gutes Urteil über die Beschaffenheit der Kolloidlösungen erlaubt; selbstverständlich muß man sich stets von der Abwesenheit amikroskopischer Goldteilchen überzeugen.<sup>1</sup>

In der Regel sind die zur Untersuchung kommenden Hydrosole aber sehr ungleichförmig und können dann nur durch umständliche Operationen, wie fraktioniertes Zentrifugieren, fraktionierte Fällung u. dgl. in gleichteilige verwandelt werden. Letzteren Weg hat SVEN ODÉN in seinen schönen Untersuchungen über den kolloiden Schwefel angewandt und ausgebildet.

Im Folgenden ist ein spezielles Verfahren angegeben, das es gestattet, gleichteilige Goldhydrosole von bestimmten Eigenschaften mit großer Sicherheit herzustellen. Zunächst aber müssen einige Bemerkungen über die bisherigen umfangreichen Erfahrungen mitgeteilt werden.

Bei der Lösung der Frage nach der Natur des CASSIUSschen Goldpurpurs<sup>2</sup> sowie bei der Untersuchung der Schutzkolloide und der Bestimmung der Goldzahlen<sup>3</sup> kam es mir darauf an, möglichst rein rote Goldhydrosole zu besitzen, die frei waren von anderen Kolloiden und keine störenden Verunreinigungen enthielten. In dieser Hinsicht hat sich der Formaldehyd unter den verwendeten Reduktionsmitteln am besten bewährt. Bei der Einhaltung der 1898 gegebenen Vorschrift: Reduktion von stark verdünnten, schwach alkalischen Goldchloridlösungen mit Formaldehyd erhält man unter Anwendung genügend reinen destillierten Wassers, hochrote Goldhydrosole mit grünen Ultramikronen (1—30  $\mu\mu$ ), die allen derartigen Anforderungen genügen. Ein Übelstand der Methode bestand nur in der Empfindlichkeit gegen analytisch nicht mehr nachweisbare Verunreinigungen des destillierten Wassers, die zuweilen die Bildung von klaren oder stark getrübbten purpurnen, violetten oder blauen meist grobteiligen Hydrosolen veranlaßten und zwar in erster Linie infolge der Beeinflussung der spontanen Keimbildung durch unbekannte Verunreinigungen.

---

<sup>1</sup> Zur Erkenntnis der Kolloide, Seite 90. Jena 1905.

<sup>2</sup> *Liebigs Ann.* **301** (1898), 361.

<sup>3</sup> *Zeitschr. f. analyt. Chem.* **40** (1901), 697.



## I. Die Keimmethode.

Diese Nachteile verschwanden, als es mir im Jahre 1906 gelang, durch Anwendung der amikroskopisch feinen, durch Reduktion mit Phosphor hergestellten kolloiden Goldlösungen<sup>1</sup> als Keimflüssigkeit die Unsicherheiten der spontanen Keimbildung auszuschalten.<sup>2</sup> Mit jedem Kubikmillimeter der Keimflüssigkeit (AuP) wurden viele Milliarden kleiner Goldteilchen von 2—5  $\mu\mu$  Größe dem Reduktionsgemisch hinzugefügt, an deren Oberfläche die Reduktion glatt erfolgte derart, daß das abgeschiedene Metall die Goldteilchen vergrößerte, so daß sie nach genügendem Wachstum im Ultramikroskop ausgezählt werden konnten. Durch Veränderung der Keimmenge hatte man es in der Hand, das reduzierte Gold auf sehr viele oder auch auf eine geringe Anzahl von Wachstumszentren zu verteilen und so hochrote Hydrosole sehr wechselnden Dispersitätsgrades willkürlich zu erhalten. Es wurde dort der Beweis geliefert, daß tatsächlich die Goldteilchen der als Keimflüssigkeit bezeichneten feinsten Hydrosole und nicht andere Bestandteile der Flüssigkeit die Auslösung des Reduktionsgemisches bewirken, und daß die durch Wachstum entstandenen Goldteilchen selbst wieder als Keime Verwendung finden können, wenn sie dem Reduktionsgemisch zugesetzt werden.<sup>3</sup>

Zwei Wege zur Herstellung von Metallhydrosolen verschiedenen Dispersitätsgrades waren dadurch gegeben:

1. Durch Variation der zugesetzten Keimmengen;
2. Durch Verwendung der herangewachsenen Teilchen als Keime bei einer zweiten Reduktion.

In der Folge habe ich der ersten Methode den Vorzug gegeben.

Um in recht weitem Bereich die Teilchengröße variieren zu können, ist es erforderlich, als Keimflüssigkeit eine beinahe homogene amikroskopische Goldlösung zu verwenden, die ich durch Reduktion schwach alkalischer Goldchloridlösungen mit Phosphor er-

<sup>1</sup> Gewöhnlich als AuP bezeichnet. Verfahren s. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, Leipzig 1912.

<sup>2</sup> ZSIGMONDY, *Zeitschr. phys. Chem.* **56** (1906), 65 u. 77.

<sup>3</sup> Unabhängig und etwa gleichzeitig haben VANINO und HARTL ebenfalls die Tatsache festgestellt, daß das Impfen eines Goldreduktionsgemisches mit fertiger kolloider Goldlösung den Vorgang der Solbildung beschleunigt, und ihren Beobachtungen eine ähnliche Erklärung gegeben. *Ber.* **39**, (1906), 1699.

halten habe<sup>1</sup>, ferner ist es nötig, die spontane Keimbildung des Reduktionsgemisches möglichst herabzusetzen. Dies wurde bei der Formolmethode erzielt durch Anwendung von Wasser, in dem die spontane Reduktion sehr langsam, erst nach 2—5 Minuten erfolgte. Der Keimzusatz bewirkt dann ein beinahe momentanes Einsetzen der Reduktion, und die Einzelteilchen wachsen zu größeren amikroskopischen oder submikroskopischen Gebilden heran, ehe die spontane Keimbildung einsetzt.<sup>2</sup>

Die Keimmethode unter Anwendung von Formaldehyd ermöglichte es, hochrote, kolloide Goldlösungen verschiedensten Verteilungsgrades mit fast jeder Art destillierten Wassers herzustellen, die den meisten praktischen Anforderungen so weitgehend genügten, daß die Methode in meinem Laboratorium seit Jahren mit gutem Erfolg von den Praktikanten angewendet werden konnte. Ganz nach Wunsch konnte man vollkommen klare oder mehr oder weniger getrübe Hydrosole herstellen und den Dispersitätsgrad fast nach Belieben variieren.

#### Ia. Modifikationen der Keimmethode.

Es mögen noch zwei Modifikationen der Keimmethode Erwähnung finden, die beide im Institut für anorganische Chemie in Göttingen zuerst ausgearbeitet wurden. Um die Herstellung größerer Mengen von Goldhydrosol zu erleichtern, hat MENZ vorgeschlagen, die Reaktion nicht bei Siedehitze, sondern im Dunkeln bei Zimmertemperatur erfolgen zu lassen. Das Tageslicht mußte wegen Begünstigung der spontanen Keimbildung möglichst ausgeschlossen werden. Trotz der guten Erfolge, die MENZ damit erzielte, hat später die Herstellung der Hydrosole bei Zimmertemperatur nicht immer günstige Resultate ergeben, ein Umstand, der nach v. NAUMOFF auf die bei der Reaktion gebildete Kohlensäure zurückzuführen ist. Da bei Siedehitze die Kohlensäure entfernt wird, so treten diese Schwierigkeiten bei ersterem Verfahren nicht auf.

DÖRINCKEL arbeitete gleichfalls bei Zimmertemperatur, verwendete aber statt des Formaldehyds Wasserstoffsuperoxyd als Reduktionsmittel, ein Präparat, das den Vorzug besitzt, sich nach erfolgter Reduktion ganz zu zersetzen. Die entstandenen Hydrosole sind bei Anwesenheit von Alkalicarbonat und Keimen meist

<sup>1</sup> Zur Erkenntnis der Kolloide, Seite 100. Vgl. auch Anm. 1, Seite 107.

<sup>2</sup> Näheres: ZSIGMONDY, Kolloidchemie, Seite 96.



blau, klar oder getrübt, in Abwesenheit von Alkali weinrot oder violettrot und eignen sich nicht zur Bestimmung der Goldzahlen, können aber für ultramikroskopische Untersuchungen wegen ihrer Gleichkörnigkeit gut Verwendung finden. Diese Modifikation des Keimverfahrens ist in der Folge von TH. SVEDBERG und Schülern vielfach angewandt und namentlich von ARNE WESTGREN näher untersucht worden.

Ich selbst hatte bisher keine Veranlassung, von der Keimmethode in ihrer ursprünglichen Form abzuweichen; neuerdings erschien es aber wünschenswert, bei Verfolgung einiger physikalischer Probleme, Hydrosole von hochroter Farbe zu besitzen, die möglichst weitgehenden Anforderungen an Gleichteiligkeit gerecht werden. Solche Hydrosole wurden nach einer neuen Modifikation des Keimverfahrens gewonnen gemeinsam mit Herrn J. REITSTÖTTER, im Anschluß an eine Untersuchung der Größenbestimmung der in der Keimflüssigkeit enthaltenen Amikronen.

#### **Ib. Bestimmung der Keimzahl.**

Diese Bestimmung beruht auf Auszählung der in einem Reduktionsgemisch zu Submikronen herangewachsenen amikroskopischen Goldteilchen und auf der Voraussetzung, daß alle zugesetzten Goldteilchen der Keimflüssigkeit zu sichtbaren Submikronen heranwachsen, und daß keine Submikronen während der Dauer der Reduktion durch spontane Keimbildung entstehen, oder nur so wenige, daß sie bei der Bestimmung der Teilchenzahl nicht in Betracht kommen.

Ist diese Bedingung erfüllt, so muß die Zahl der in der fertigen kolloiden Goldlösung enthaltenen Goldteilchen proportional der zugesetzten Keimmenge sein. Findet man Abweichungen, so sind die Voraussetzungen nicht erfüllt.

Nun kann die spontane Keimbildung meist nicht ganz unterdrückt werden und es handelt sich, um gute Resultate zu erhalten, darum, die Verhältnisse so zu wählen, daß die Reduktion vollendet ist, ehe jene merklich wird. Auf zwei Wegen kann das Ziel erreicht werden, 1. durch Verzögerung und starkes Herabdrücken der spontanen Keimbildung, 2. bei schnell verlaufender Reduktion durch Wahl von Verhältnissen, bei welchen der Goldvorrat durch rapides Wachstum der Keime erschöpft wird, ehe es zur spontanen Bildung einer merklichen Keimzahl kommt. Beide Vorgänge lassen sich unabhängig voneinander durch gewisse minimale Mengen

fremder Stoffe willkürlich weitgehend beeinflussen. Auf meinen Vorschlag hat C. HIEGE<sup>1</sup> diese Einflüsse bei der Formolmethode näher untersucht. Die wesentlichen, hierhergehörigen Ergebnisse der HIEGESchen Arbeit sind folgende:

a) in reinstem Wasser sind nahe der Siedehitze sowohl spontane Keimbildung wie Wachstumsgeschwindigkeit ungewöhnlich groß, so daß man beinahe momentan nach Formolzusatz die fertige Goldlösung erhält. Die Wachstumsgeschwindigkeit überwiegt aber die spontane Keimbildung so weit, daß die zuerst entstehenden Keime zu recht großen Gebilden heranwachsen können, während noch neue Keime gebildet werden. Das Resultat der Reduktion ohne Keimzusatz ist ein beinahe momentanes Rotwerden der Flüssigkeit und Entstehung eines Goldhydrosols mit recht ungleich großen Teilchen.

b) Die Keimbildung kann herabgesetzt oder fast unterdrückt werden durch manche Stoffe, wie Ammoniak, Ferro- und Ferricyanalkalium, ohne daß das Wachstum wesentlich gestört wird.

c) Die Wachstumsgeschwindigkeit kann herabgesetzt werden durch Zusatz von Stoffen wie Alkalihalogenide, Schwefelwasserstoff, kolloider Schwefel usw., ohne daß die Keimbildung darunter wesentlich leidet.

Für das vorliegende Problem können diese Ergebnisse in folgender Weise verwertet werden. a) Man unterdrückt möglichst die spontane Keimbildung, z. B. durch spurenweisen Zusatz von Ammoniak oder Eisencyanalkalien zum Reaktionsgemisch, so daß sie erst nach Minuten oder überhaupt nicht eintritt, und läßt die Keime darin heranwachsen. Diesen Weg hat HIEGE beschritten und recht gute Resultate erhalten, sehr gute Proportionalität zwischen zugesetzter Keimmenge und der ausgezählten Submikronenzahl, was aus Fig. 1 und 2 hervorgeht.

Die berechnete Lineardimension der Goldteilchen in der Keimlösung war  $l = 3.5 \mu\mu$ .

Bei der Reduktion mit Wasserstoffsuperoxyd in schwach saurer Lösung ist das spontane Keimvermögen jedenfalls sehr gering. (Nach DÖRINCKEL erfolgt die Reduktion in saurer Lösung ohne Keime langsam, mit Keimen sehr schnell.) A. WESTGREN erhielt selbst bei Anwendung von sehr wenig Keimen, die er zu absetzenden, suspendierten Teilchen heranwachsen ließ, und deren Größe

<sup>1</sup> Inauguraldissertation, Göttingen 1914.



er aus den Sedimentationsgeschwindigkeiten bestimmte, Proportionalität zwischen Teilchenzahl und zugesetzter Keimmenge.

Bei meinen ursprünglichen Versuchen hatte ich Wasser ge-

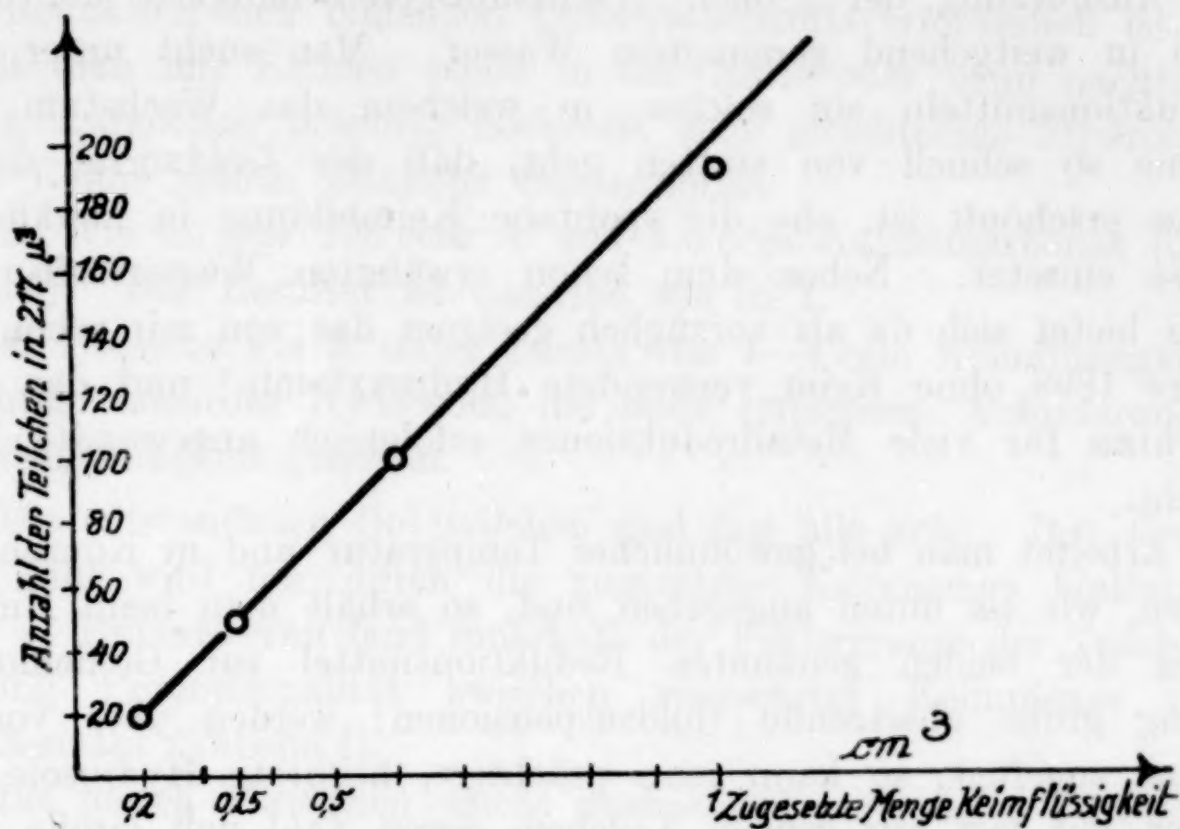


Fig. 1.

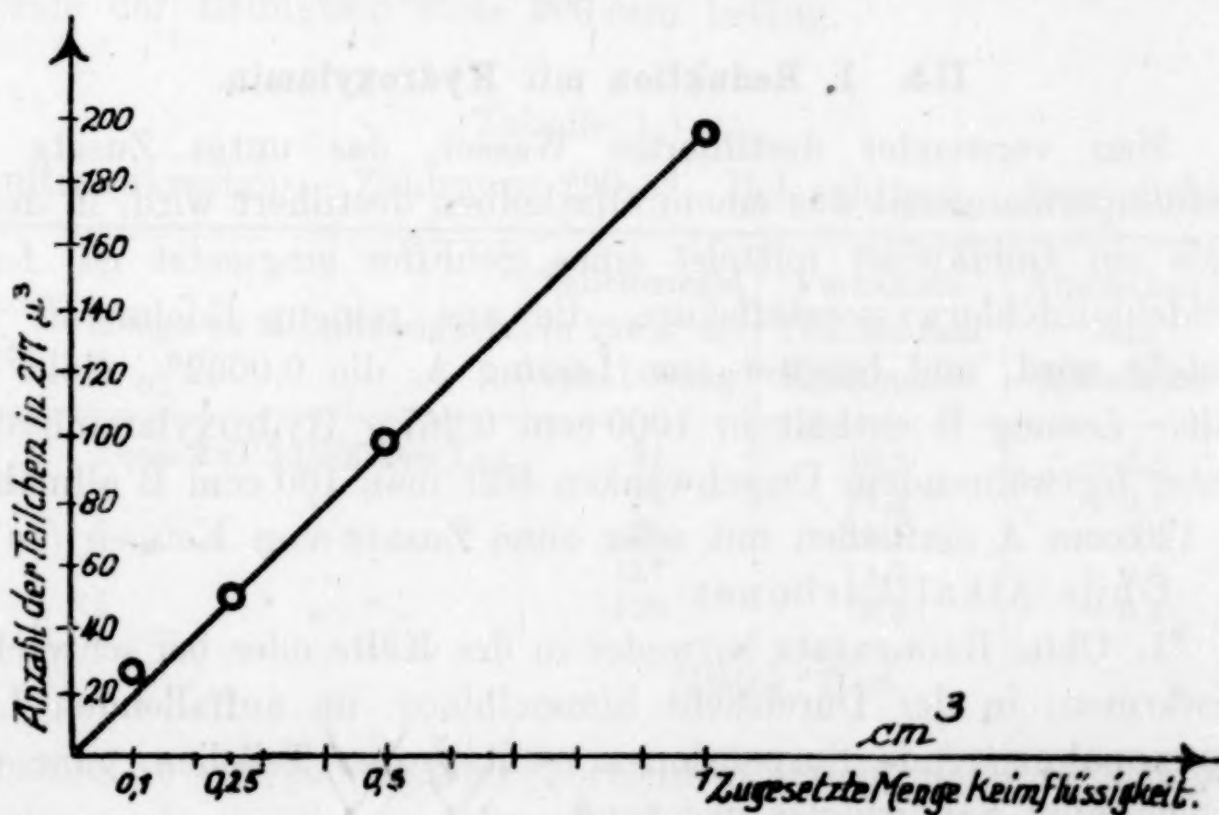


Fig. 2.

wählt, bei welchem die spontane Keimbildung an sich gering war; der oben angegebene Weg ist aber rationeller. Ich erhielt seinerzeit für die von mir verwendete Keimflüssigkeit Werte der Linear-dimension, die zwischen 1 und 3  $\mu\mu$  lagen.

### IIa. Neue Modifikation des Verfahrens.

2. Der zweite gemeinsam mit Herrn J. REITSTÖTTER beschrittene Weg zur Erreichung der Proportionalität bietet sich in der Ausnützung der großen Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen in weitgehend gereinigtem Wasser. Man sucht unter den Reduktionsmitteln ein solches, in welchem das Wachstum der Keime so schnell von statten geht, daß der Goldvorrat durch dieses erschöpft ist, ehe die spontane Keimbildung in merklicher Weise einsetzt. Neben dem schon erwähnten Wasserstoffsuperoxyd bietet sich da als vorzüglich geeignet das von mir schon im Jahre 1898 ohne Keim verwendete Hydroxylamin<sup>1</sup> und das von GUTBIER für viele Metallreduktionen erfolgreich angewandte Hydrazin.

Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur und in Konzentrationen, wie sie unten angegeben sind, so erhält man beim Hinzufügen der beiden genannten Reduktionsmittel zur Goldchloridlösung grobe absetzende Goldsuspensionen; werden aber vorher Keime zugefügt, so kann man prächtige, hochrote Hydrosole erhalten mit fast nur grünen Teilchen, deren Zahl und Größe sich willkürlich durch die zugesetzte Keimmenge bestimmen läßt.

#### IIb. 1. Reduktion mit Hydroxylamin.

Man verwendet destilliertes Wasser, das unter Zusatz von Kaliumpermanganat aus einem Glaskolben destilliert wird, in dessen Hals ein Goldkühler mittelst eines Schliffes eingesetzt ist, ferner Goldchloridchlorwasserstoffsäure, die aus reinem Edelmetall hergestellt wird, und bereitet eine Lösung A, die 0.0062% Gold enthält. Lösung B enthält in 1000 ccm 0.267 g Hydroxylaminhydrat. Unter fortwährendem Umschwenken läßt man 100 ccm B allmählich in 120 ccm A einfließen mit oder ohne Zusatz von Keimen (zu A).

Ohne Alkalikarbonat.

1. Ohne Keimzusatz entweder in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen: in der Durchsicht himmelblaue, im auffallenden Licht braunopaleszierende Suspensionen recht grober Teilchen, ganz dem sogenannten Saphiringlas gleichend.

2. 120 ccm der Lösung A mit Zusatz von 4—5 ccm Keimflüssigkeit AuP<sup>2</sup> erhält man eine durch rosa hindurch allmählich purpur- bis weinrot werdende klare Flüssigkeit.

<sup>1</sup> *Liebigs Ann.* **301** (1898), 30.

<sup>2</sup> Vgl. Seite 3, Anm. 1 u. 2.



Mit Alkalikarbonat.

Wird der Goldchloridlösung soviel Alkali oder nur wenig mehr hinzugefügt, als zur Neutralisation des durch Hydrolyse und bei der Reduktion sich bildenden Chlorwasserstoffs erforderlich ist, so erhält man mit Keimen schon in der Kälte oder beim nachträglichen Aufkochen prächtig hochrote, sehr gleichteilige Hydrosole, ohne Keime jedoch bläuliche Suspensionen.

3. Wie 1., nur 120 ccm A und 1.0 ccm Kaliumkarbonat (0.19 normal). Das Resultat ist dasselbe wie in 1.

4. Dasselbe wie 3. unter Zusatz von 1—4 ccm Keimflüssigkeit: prächtige hochrote Hydrosole, die auch strengeren Anforderungen an Gleichteiligkeit genügen.

Die entstandenen Goldteilchen sind fast alle grün. Ihre Größe und Zahl wird nur durch die zugesetzte Keimmenge bestimmt. Herr J. REITSTÖTTER fand innerhalb der Fehlergrenze der Teilchenzählung Proportionalität zwischen zugesetzter Keimmenge und Teilchenzahl (Tabelle 1).

Bei diesen Versuchen wurde abweichend von obiger Vorschrift stets soviel Goldchloridlösung genommen, daß das Gesamtvolum am Ende der Reduktion stets 200 ccm betrug.

Tabelle 1.

Spaltultramikroskop; Zählraum  $299 \mu^3$  Beleuchtung: Bogenlicht.

Bezeichnung	Menge an Keimflüssigkeit	Teilchenzahl in $299 \mu^3$ urspr. Lösung	Verhältnis: Teilchenzahl Keimmenge	Abweichung vom Mittelwert
B	3 ccm AuP 30/200 ccm Lsg.	31	10.3	− 0.5
C	5                    "	36	11.2	+ 0.4
D	7                    "	74	10.5	− 0.3
E	10                   "	117	11.7	+ 0.9
F	15                   "	158	10.5	− 0.3

Mittel: 10.8.

Damit ist ein bedeutender Fortschritt erzielt, denn es gelingt nunmehr auch ziemlich grobkörnige hochrote gleichteilige Hydrosole mit Sicherheit herzustellen, was nach der Formolmethode nicht immer möglich war. Da für die meisten physikalischen und chemischen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Eigenschaften der Kolloide von der Teilchengröße Gleichteiligkeit erforderlich ist, für viele auch die hochrote Farbe des Goldhydrosols als In-

dikator für eingetretene Zustandsänderungen, so wird man von dieser Modifikation der Keimmethode sowie von der folgenden vielfach Gebrauch machen.

Überschuß von Kaliumkarbonat, etwa das Dreifache der obigen Menge bedingt die Entstehung von blauen Flüssigkeiten in der Kälte, die beim Kochen rot (häufig trüb) werden. Hier wird die Wirkung der Keime kompensiert durch Nebenreaktionen, die in Entstehung von kolloid gelöstem Goldoxydul ihre Ursache haben könnten und noch näher untersucht werden müssen.

## IIb. 2. Reduktion mit Hydrazin.

Während bei der Reduktion mit Hydroxylamin nach der Keimmethode hochrote Lösungen erhalten werden, wenn man die aus dem Goldchlorid freiwerdende Chlorwasserstoffsäure neutralisiert, ist bei Anwendung von Hydrazinhydrat oder -sulfat als Reduktionsmittel eine derartige Neutralisation nicht nötig. Hier erhält man in reinstem, im Goldkühler kondensierten Wasser ohne Alkalizusatz prächtig hochrote Hydrosole, bei Neutralisation mit Alkali oder Überschuß des letzteren mehr purpurfarbige bis blaue.

Läßt man die Keime hinweg, so erhält man ohne Alkali hellhimmelblaue, braun getrübe Suspensionen, wie bei Hydroxylamin, bei Anwendung von Alkali intensive Blaufärbung, wie sie von GUTBIER<sup>1</sup> näher beschrieben worden; auch hier scheint zunächst entstehendes Goldoxydul Einfluß auf die Form des sich ausscheidenden Goldes zu besitzen. Verwendet man ungereinigtes destilliertes Wasser, so erhält man alle möglichen nicht reproduzierbaren Resultate (rote, blaue, violette, indigofarbige Hydrosole oder Suspensionen, deren Farben von den zufällig anwesenden Verunreinigungen abhängig sind).

### Ohne Alkalikarbonat.

Man bereitet die Lösungen A und B mit gereinigtem Goldkühlerwasser (vgl. IIb) und läßt A in B bei Zimmertemperatur unter lebhaftem Umschwenken einfließen.

$$A = \begin{cases} 1 \text{ ccm Hydrazinhydrat (0.071 normal)} \\ 99 \text{ ccm Wasser} \end{cases} \quad B = \begin{cases} 120 \text{ ccm Goldchlorid-} \\ \text{lösung wie in IIb 1.} \end{cases}$$

1. Ohne Keime. Sofortige Reduktion unter Bildung einer allmählich sich verstärkenden braunen Trübung. Die entstehende

<sup>1</sup> *Zeitschr. anorg. Chem.* **31** (1902), 448 und KOLL, *ebenda* **9** (1911), 175.



Suspension in der Durchsicht himmelblau im auffallenden Licht braun, wie Saphiringlas.

2. Mit Keimen. Je nach Menge derselben vollkommen klare oder opaleszierende hochrote Hydrosole.

Auch mit Hydrazinsulfat wurde dasselbe Resultat erhalten. Auch hier zeigten sich Teilchenzahl und Keimmenge einander proportional.

Bezüglich des Hydrazinhydrats vgl. Tabelle 2.

Tabelle 2.

Spaltultramikroskop; Zählraum  $299 \mu^3$ ; Beleuchtung: Bogenlicht.

Bezeichnung	Menge an Keimflüssigkeit	Teilchenzahl in $299 \mu^3$ urspr. Lösung <sup>1</sup>	Verhältnis: Teilchenzahl Keimmenge	Abweichung vom Mittelwert
B	3 ccm AuP 31/200 ccm Lsg.	39	13	+ 0.5
C	5                   "	63	12.6	+ 0.1
D	7                   "	84	12	- 0.5
E	10                  "	123	12.3	- 0.2
E	15                  "	192	12.8	+ 0.3

Mittel: 12,5.

Mit Alkalikarbonat.

3. B + 0.75 ccm 0.19 Normal-Kaliumkarbonatlösung, die Säure gerade neutralisierend. Hierauf allmählicher Zusatz von A. Blaufärbung unter starker Trübung.

4. Dasselbe, aber 1.5 ccm Kaliumkarbonat; gleich anfangs bläulich, später tiefblau, etwas weniger trüb als 3., beim Kochen nicht verändert.

5. Wie 4., aber unter Zusatz von 8 ccm Keimflüssigkeit AuP 50, allmählich tiefer werdende rotviolette Färbung der Flüssigkeit, die sich beim Kochen nur wenig änderte.

Die Keime vermögen also auch hier eine Rotfärbung herbeizuführen wenn der bläuende Einfluß des Alkali sich auch bemerkbar macht.

Die Eigentümlichkeit des Hydrazins, bei Gegenwart von Keimen prächtig rote Flüssigkeiten zu geben, auch wenn kein Alkali zugesetzt wird, wird in manchen Fällen Anwendung finden, wo es erwünscht erscheint, alkalimetallfreie, hochrote, gleichteilige kolloide Goldlösungen zu erhalten. Einzelheiten über diese Methode werden in der Dissertation des Herrn J. REITSTÖTTER mitgeteilt werden

<sup>1</sup> Mittelwert aus etwa 300 Einzelwerten.

### III. Die Anwendung der Keimmethode auf andere Metalle.

Daß die Goldkeime auch silberhaltige Reduktionsgemische auszulösen vermögen, wurde in Gemeinschaft mit A. LOTTERMOSER schon im Jahre 1906 gezeigt.<sup>1</sup> Eine geeignete Flüssigkeit

{	200 ccm Wasser,
	10 „ Silbernitratlösung (0.1%),
	2 „ Ammoniak (0,925 spez. Gew.)
	20 „ Formaldehyd (3 g käufli. Prod. auf 1 l H <sub>2</sub> O)

blieb ohne Keime wochenlang unverändert, während Zusatz von Goldhydrosol (sowohl nach der Formol- wie auch nach der Phosphormethode hergestellt) sofort Reduktion und Bildung von goldhaltigen Silbersubmikronen hervorrief, deren Zahl und Größe durch die der zugesetzten Goldkeime variiert werden konnten.

Neuerdings habe ich mich davon überzeugt, daß auch Quecksilberhydrosole oder kolloide Lösungen von Goldamalgam nach dieser Methode hergestellt werden können. Fräulein S. EISENSTEIN, die diesen Gegenstand näher verfolgt, hat gefunden, daß diese Hydrosole, wie Quecksilbersole i. a., recht unbeständig sind, aber mit zunehmendem Goldgehalt der Einzelteilchen an Beständigkeit gewinnen.

Auch andere Metalle lassen sich unter Anwendung von Goldkeimen darstellen; näheres darüber soll später berichtet werden. Daß Palladiumkeime auch bei der Reduktion von Palladium in Gegenwart von Schutzkolloiden günstig wirken können, haben SKITA und MEYER gezeigt.<sup>2</sup> Das Gleiche hat schon früher LÜPPO-CRAMER<sup>3</sup> bezüglich der Silberkeime und Silberlösungen in weiterer Verfolgung der von ABEGG und R. LORENZ aufgestellten Silberkeimtheorie bewiesen. Er erhielt durch Reduktion von Silbernitratlösungen bei Gegenwart von Gelatine und Silberkeimen je nach dem Gehalt an Keimflüssigkeit sehr schöne rote, gelbe, violette und blaue Flüssigkeiten, aus denen er auch schön gefärbte Dauerpräparate herstellen konnte. Herr LÜPPO-CRAMER hat mir in lebenswürdiger Weise einige Proben derselben zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **56** (1906), 77.

<sup>2</sup> A. SKITA und W. A. MEYER, *Ber.* **45** (1912), 3579.

<sup>3</sup> *Koll. Z.* **7** (1910), 99.



### Zusammenfassung.

Nach einem kurzen Überblick über die bisherigen Erfahrungen mit der Keimmethode und ihren Modifikationen (I a) wurde das Verfahren zur Bestimmung der Keimzahl besprochen (I b). Hierauf wurde eine neue Abänderung des Keimverfahrens unter Anwendung von Hydroxylamin und Hydrazin als Reduktionsmittel bekannt gegeben, nach welcher man hochrote annähernd gleichteilige Goldhydrosole bestimmter mittlerer Teilchengröße erhalten kann (II). Auch nach diesem Spezialverfahren ergibt sich Proportionalität zwischen Teilchenzahl und zugesetzter Keimmenge, so daß wir nunmehr über mehrere voneinander unabhängige Wege zur Bestimmung der Teilchenzahl und -masse in amikroskopischen Goldhydrosolen verfügen. — Die Anwendung der Keimmethode zur Herstellung der Hydrosole anderer Edelmetalle wurde kurz besprochen (III).

**Göttingen, im Juli 1916.**

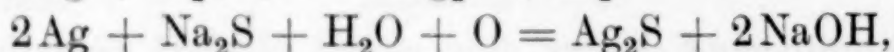
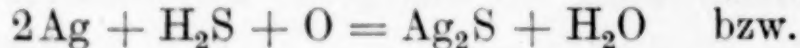
Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1917.

## Über den Verlauf der Reaktion zwischen Silber und Sulfid. (Heparprobe.)

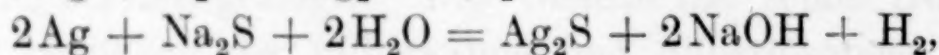
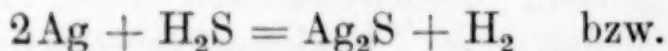
VON FRIEDRICH L. HAHN.

Mit 2 Figuren im Text.

Es ist eine allgemein bekannte Reaktion auf Schwefelverbindungen, daß man die zu prüfende Substanz, meist im Gemisch mit Soda, der Reduktionsflamme aussetzt und die erhaltene Schmelze mit etwas Wasser befeuchtet auf eine Silbermünze bringt. Bei Anwesenheit von Schwefel entsteht ein schwarzer Fleck. Welche Reaktion sich aber bei dieser Heparprobe oder bei der Schwärzung von Silber durch Schwefelwasserstoff abspielt, darüber scheint völlige Unsicherheit zu herrschen. Ein Teil der bekanntesten Lehrbücher und Praktikumsanleitungen gibt an, daß der Luftsauerstoff dabei mitwirke und formuliert:



so: H. BILTZ und TREADWELL, der ausdrücklich angibt, daß die Schwärzung bei Luftabschluß ausbleibt, andere dagegen



so: MILLER-KILIANI<sup>1</sup>, SCHMIDT.<sup>2</sup>

W. OSTWALD erklärt in seiner „Schule der Chemie“<sup>3</sup> ausdrücklich, die Verwandtschaft des Silbers (ebenso die des Kupfers) zum Schwefel sei so groß, daß diese Metalle aus Schwefelwasserstoff Wasserstoff freimachen könnten und KNOEVENAGEL<sup>4</sup> gibt ebenso bestimmt an, daß die Reaktion bei Luftzutritt nach der ersten, bei Sauerstoffabschluß nach der zweiten Formel verlaufe.

<sup>1</sup> 2. Aufl. (1891), S. 335.

<sup>2</sup> 7. Aufl. (1911), S. 37.

<sup>3</sup> 2 (1904), S. 118.

<sup>4</sup> 2. Aufl. (1909), S. 316.



Auf welche experimentelle Grundlagen diese Auffassung zurückgeht, habe ich in der Literatur nicht feststellen können. GMELIN-KRAUT<sup>1</sup> erwähnt eine Arbeit von J. M. CABELL<sup>2</sup>, der nachgewiesen hat, daß völlig trockener Schwefelwasserstoff auf Silber nicht einwirkt. Er hat blankes Silber erst im Vakuum, dann im Wasserstoffstrom erhitzt und darauf 4 Monate bei Sommertemperatur mit Schwefelwasserstoff in Berührung gelassen, ohne daß eine merkliche Veränderung eintrat. Bei diesen Versuchen war also nicht nur die Feuchtigkeit, sondern vor allem auch der Sauerstoff ausgeschlossen. Daß hierin das Wesentliche liegt, zeigen Versuche von MERZ und WEITH<sup>3</sup>, die feststellten, daß weder Schwefelwasserstoffwasser (selbst bei 200° nicht) noch trockner Schwefelwasserstoff auf Silber einwirken, falls Sauerstoffzutritt verhindert wird, daß dagegen bei Luftzutritt Schwärzung erfolgt.

Da nun, wie oben erwähnt, in neueren Büchern immer noch die Formulierung mit Wasserstoffentwicklung angegeben wird, habe ich den Reaktionsverlauf nochmals unter allen Vorsichtsmaßregeln untersucht und kann die Ergebnisse von MERZ und WEITH nur voll und ganz bestätigen. Selbst bei stundenlangem Kochen entwickelt molekulares Silber mit Natriumsulfidlösung keinen Wasserstoff. Ebenso wenig wird ein Silberblech in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem Schwefelwasserstoff geschwärzt, auch nicht wenn Feuchtigkeit zugegen ist. Benetzt man es nun mit sauerstoffhaltigem Wasser so tritt langsam Schwärzung ein, augenblicklich dagegen, wenn man dem Wasser ein wenig Wasserstoffsuperoxyd zusetzt. (Wasserstoffsuperoxyd allein wird von Silber nur katalytisch zersetzt, ohne daß an dem Silber irgendeine Veränderung zu sehen ist.) In dieser Form ist der Versuch gut zur Vorführung geeignet.

#### Versuchsanordnung.

I. Es wurde ein zu gasvolumetrischen Bestimmungen geeigneter Apparat benutzt. Figur 1. (Vgl. STOCK-STÄHLER, Praktikum. 1909. S. 140.)

In dem Kolben A wurden 2 g molekulares Silber mit etwa 100 cm<sup>3</sup> Wasser ausgekocht, bis keine Luft mehr entwich, dann die Flamme entfernt und durch den vorher mit luftfrei ausgekochtem

<sup>1</sup> 7. Aufl., Bd. 5, II, S. 73.

<sup>2</sup> *Chemikal News* 50, 208; *Jahresbericht* 1884, 449.

<sup>3</sup> *Zeitschr. f. Chemie und Pharmazie* 12 (1869), 241. (Neue Folge Bd. 5.)  
GMELIN-KRAUT, Bd. 1, I, S. 397.

Wasser gefüllten Trichter 5 g Natriumsulfid in konzentrierter Lösung zugegeben, darauf weitergekocht. Es konnte niemals eine Wasserstoffentwicklung beobachtet werden, und die Farbe des Silbers wurde nicht wahrnehmbar verändert. Wurde der Kolben geöffnet und der Inhalt durchgeschüttelt, so nahm das Silber sofort eine immer dunkler werdende Farbe an.

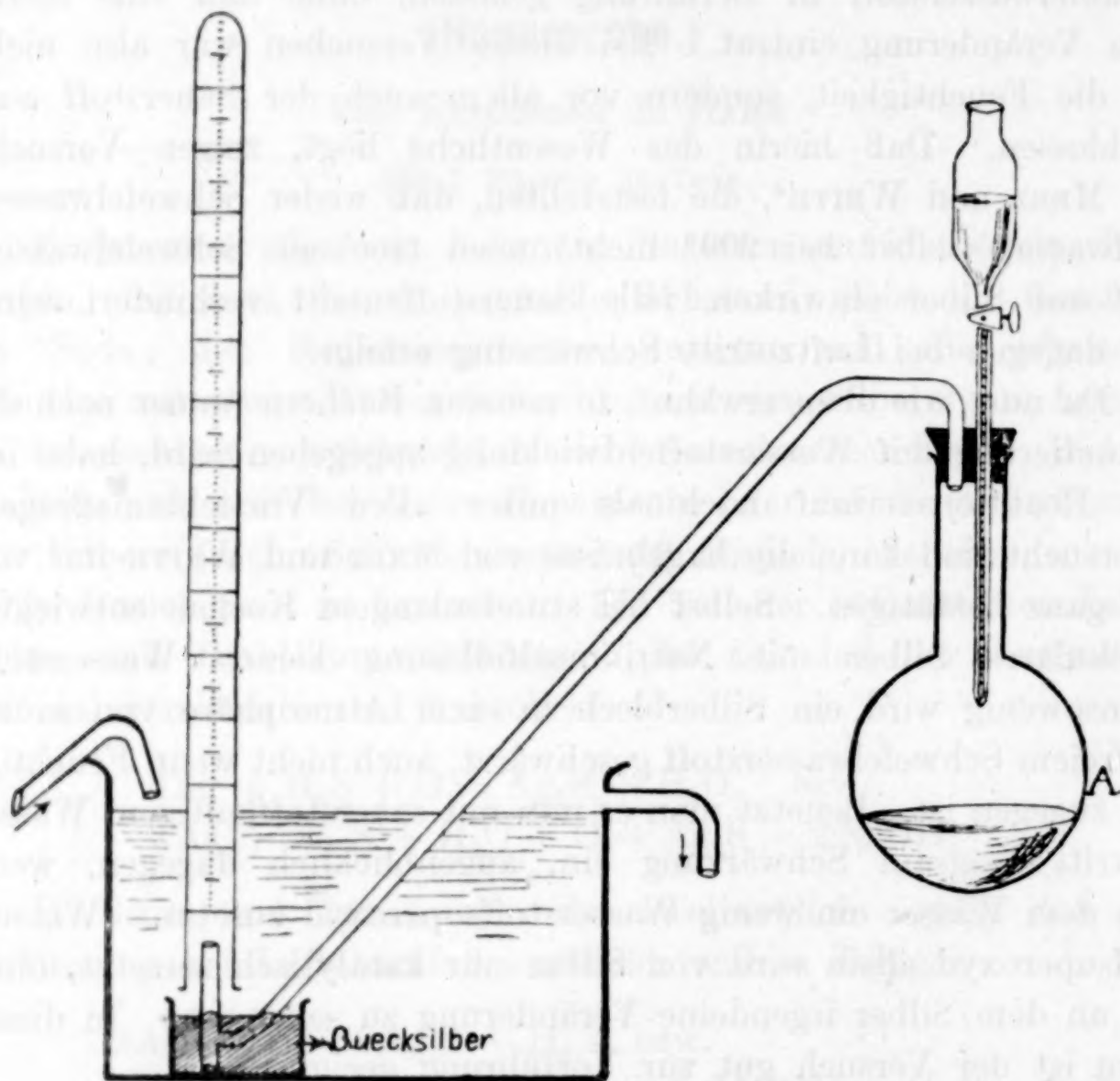


Fig. 1.

Nebenbei sei erwähnt, daß diese Apparatur einen prinzipiellen Fehler zu haben scheint, dessen Grund zu ermitteln mir allerdings nicht gelungen ist. Er störte bei dieser Untersuchung nicht, könnte aber bei einer genaueren gasvolumetrischen Bestimmung sich unangenehm bemerkbar machen. Es ist mir nie gelungen, den Apparat völlig luftfrei zu bekommen. Er wurde stundenlang ausgekocht, teilweise bei vermindertem Druck und es ging längere Zeit keine Luft mehr über. Wurde aber nun der Kolben abkühlen gelassen, so daß allmählich der Druck bis auf etwa 30—40 cm Unterdruck sank, und nun nach einiger Zeit wieder erhitzt, so gingen regel-



mäßig wieder 2—3 kleine Luftblasen über. Noch deutlicher zeigte sich das, wenn außerdem noch etwas sehr lange ausgekochtes Wasser durch den Tropftrichter zugegeben wurde. Dabei wurde Kolben und Gummistopfen gewechselt, die Stopfen waren von tadelloser Beschaffenheit und wurden überdies an den Bohrungen und am Rande mit Wasser bedeckt gehalten. Auch der Tropftrichterhahn schloß dicht, denn das Rohr blieb dauernd mit einer zusammenhängenden Wassersäule gefüllt. Trotzdem wurden diese

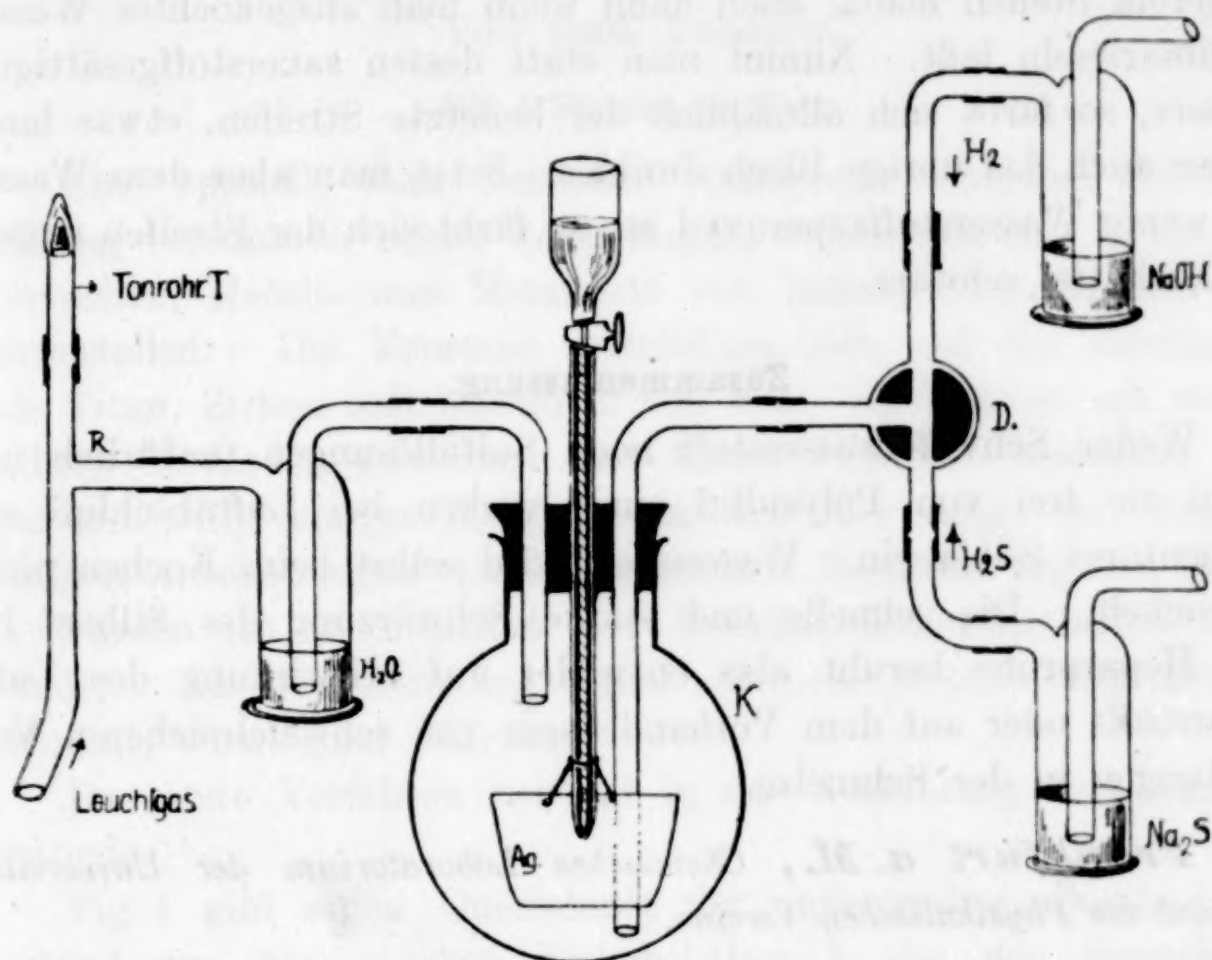


Fig. 2.

Luftblasen unmittelbar nach dem Anheizen immer wieder beobachtet. So kam es auch, daß sofort nach Zugabe der Sulfidlösung stets ein paar kleine Luftblasen übergingen; dann konnte aber das Kochen stundenlang fortgesetzt werden, ohne daß noch die geringste Menge Gas entwickelt wurde.

II. Der Kolben *K* (Fig. 2) ist mit einer Zuführungs- und einer Ableitungsröhre für Gas versehen, außerdem geht durch eine dritte Bohrung des Stopfens ein Tropftrichter, an dessen unterem Ende ein Silberblech mit einem Silberdraht so befestigt ist, daß es die Spitze des Rohres berührt. Daß Rohr wird mit ausgekochtem Wasser gefüllt. Nun wird zunächst luftfreier Wasserstoff durch den Kolben geleitet (gewaschen mit verdünnter Natronlauge) und

wenn die Luft verdrängt ist, an dem Tonrohr *T* entzündet. Durch das T-Rohr *R* kann gleichzeitig etwas Leuchtgas zugeführt werden, damit nicht infolge des ungleichmäßigen Durchperlens die Flamme erlischt. Dann läßt man durch den Dreiweghahn *D* statt des Wasserstoffs Schwefelwasserstoff (gewaschen mit Natriumsulfid-lösung) zuströmen, bis die Flamme bei *T* deutlich die blaue Schwefelfarbe annimmt. Man wird auf diese Weise von dem Schwefelwasserstoff gar nicht belästigt. Das Silberblech bleibt selbst bei längerem Stehen blank, auch dann wenn man ausgekochtes Wasser darüberrieseln läßt. Nimmt man statt dessen sauerstoffgesättigtes Wasser, so färbt sich allmählich der benetzte Streifen, etwas langsamer auch das übrige Blech dunkler. Setzt man aber dem Wasser ein wenig Wasserstoffsuperoxyd zu, so färbt sich der Streifen augenblicklich tief schwarz.

### **Zusammenfassung.**

Weder Schwefelwasserstoff noch Sulfidlösungen (natürlich nur wenn sie frei von Polysulfid sind) wirken bei Luftabschluß auf elementares Silber ein. Wasserstoff wird selbst beim Kochen nicht entwickelt. Die schnelle und starke Schwärzung des Silbers bei der Heparprobe beruht also entweder auf Mitwirkung des Luft-sauerstoffs oder auf dem Vorhandensein von schwefelreicheren Verbindungen in der Schmelze.

**Frankfurt a. M.,** *Chemisches Laboratorium der Universität, Institut des Physikalischen Vereins.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1916.



## Reindarstellung sehr reaktionsfähiger Metalle und Metalloide.

Von EMIL PODSZUS.

Mit 4 Figuren im Text.

Eine spezielle dem Verfasser vorliegende Aufgabe, die Herstellung bestimmter reiner Legierungen, veranlaßte eine Reihe von Versuchen, Metalle und Metalloide von hohem Schmelzpunkt rein darzustellen. Die Versuche erstreckten sich auf die Gewinnung von Titan, Zirkon und besonders von Bor. Sie wurden mit vereinfachten Methoden gewonnen und haben vielleicht besonders, was Bor anbetrifft, einiges Interesse, da sich hier einige von den ge-läufigen Anschauungen etwas abweichende Resultate ergeben haben. Es wurden im wesentlichen nur Metallreduktionsmethoden angewandt. Als reduzierendes Agens dienen Metalle mit höherer Affinität, vorwiegend Natrium.

Das erste Verfahren bestand in der Ausbildung der Bombenmethode.

Fig. 1 gibt einen Querschnitt der angewandten Bombe. Sie bestand aus dem starken Eisenbehälter 1, der den eigentlichen Reduktionsraum umschließt und mit einem darüber hinausragenden Rande versehen ist. Der Verschluß wird durch den Deckel 2 gebildet, der durch die starke oben mit einer Kantelung für den Schlüssel versehene Schraube 3 angepreßt werden kann. Der Abschluß gegen die Außenluft wurde durch eine Bleifüllung gegeben, die in den Raum 4 nach der Beschickung der Bombe mit einem kleinen Gefläße hineingeschmolzen wurde. Die Schraube besitzt außerdem ein Gewinde 5 für den Einsatz des Aufhängehakens. Ein Deckel 6, der über das Blei gelegt oder geschoben wird, verhindert das Spritzen beim Reduzieren und Abkühlen. Im Innern der Bombe befanden sich 2—4 Kugeln aus Eisen von 2 cm Durchmesser. Es war nicht nötig ein temperaturbeständigeres Metall anzuwenden, da sich die Kugeln aus Eisen gut verhielten.



Fig. 1.

Die Operation geschah folgendermaßen. In einem mit Kohlensäure oder Wasserstoff gefüllten Behälter wurde das Reduktionsgemisch in die sorgfältig vorbereitete Bombe gebracht, und diese schnell durch Auflegen des Deckels 2 verschlossen. Das verwandte Natrium wurde unter Benzin frisch geschnitten, schnell getrocknet und eingebracht. Auf den Deckel wurde des öfteren eine Schicht fein gepulvertes Kochsalz geschichtet und darauf durch Anziehen der Schraube der Deckel fest angepreßt. Durch einen Gebläse-brenner wurde in die Rinne 4 gelegtes Blei sorgfältig eingeschmolzen, wodurch eine gute Abdichtung erzielt wurde. Jedenfalls wurde nie ein Austreten von Dämpfen beachtet, bevor das Blei flüssig geworden war. Darauf wurde die Bombe als Mühle benutzt und das Reduktionsgemisch längere Zeit, meist 24—40 Stunden, vermahlen, unter Erhitzen, meist bis 200°. Dadurch wurde eine außerordentlich innige Mischung erzielt, die die Reaktion sehr beschleunigte. Durch äußeres starkes Erhitzen in einem Gebläseofen, in den die Bombe einige Minuten hineingetaucht wurde, wurde die Reduktion eingeleitet. Wenn ein erheblicher Überschuß des Reduktionsmetalles angewandt wurde, traten Dämpfe durch das schmelzflüssige Blei. Sonst verlief die Reduktion ohne äußere Anzeichen. Bei vorhandenem Überschuß, der im Innern der Bombe einen hohen Überdruck erzeugte, schloß der Deckel doch nicht ganz dicht, und wurde dabei leicht verschoben, so daß mitunter später Blei eintreten konnte. Es wurde daher dafür eine andere Befestigung des Deckels mittels einer starken Feder, die außerhalb der Heizzone liegen mußte, vorbereitet. Nach der Reduktion wurde die Bombe sehr schnell abgekühlt und zwar zuerst an ihrem oberen Ende, damit das Blei zuerst erstarrte, bevor sich im Innern ein wesentlicher Unterdruck bilden konnte. Nach dem Kaltwerden wurde das Blei herausgedreht, die Schraube gelöst und der Inhalt in der Weise verarbeitet, daß das überschüssige Natrium zunächst durch Alkohol entfernt, und der Rückstand mit Wasser ausgelaugt wurde. Die Reduktion verlief so schnell, daß infolge der hohen Wärmekapazität der Wände und Kugeln dort keine wesentliche Erhöhung der Temperatur eintrat, so daß praktisch kein Eisen hineinkommen konnte. Aus Sicherheitsgründen wurden jedoch die an den Wandungen und Kugeln anhaftenden Teile besonders verarbeitet. Sie waren selten unreiner. In dem übrigen Produkt konnte Eisen nicht nachgewiesen werden. Es wurde auf diesem Wege Titan aus  $\text{TiCl}_4$  und Na gewonnen (z. B. 200 g  $\text{TiCl}_4$  und



75 g Na). Man erhielt ein meist pulverförmiges Metall, das unter lebhafter Feuererscheinung verglühte, und das an vielen Stellen zu silberglänzenden, im Bruch etwas ins gelbliche schimmernde Metallstückchen und Kugeln zusammengeschmolzen war. Die Analyse (Aufschluß in Bisulfat, Fällung und Hydrolyse mit  $\text{NH}_3$ , darauf 5 maliges Umfällen mit  $\text{NH}_3$  zur Entfernung von Alkali) ergab 99.7% Ti. (Nach nur 2 maligem Umfällen mit  $\text{NH}_3$  wurde 101% gefunden, da noch nicht sämtliches Alkali entfernt war.)

Zirkonium wurde aus Kaliumzirkonfluorid gewonnen, das sorgfältig umkristallisiert und getrocknet mit Natrium in die Bombe gebracht wurde (283 g  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  und 92 g Na). Die erhaltenen lebhaft verglühenden Metallflitter untermischt mit feinerem Pulver zeigten eine große Reinheit; die Analyse ergab 99.3%. Wesentlich größere Schwierigkeiten bot die Gewinnung von Bor, die hauptsächlich ins Auge gefaßt war, und das auf diesem Wege nicht rein gewonnen werden konnte, trotzdem verschiedene Ausgangsprodukte angewandt wurden. Sowohl aus Borsulfid als auch aus Kaliumborfluorid konnten in einmaliger Reduktion nur Produkte von etwa 80—90% Borgehalt gewonnen werden. Daher wurden hierfür die Bombenversuche aufgegeben und folgende Verfahren angewandt, die dann zum Ziele führten. Als Ausgangsmaterial wurde in allen Fällen  $\text{BCl}_3$  verwandt, das besonders hergestellt wurde. Möglichst wasserfreies  $\text{B}_2\text{O}_3$  wurde mit einer etwas mehr als dem theoretischen Gewicht entsprechenden Menge Mg unter Luftabschluß längere Zeit miteinander vermahlen und dann durch Zündung zur Reduktion gebracht, innerhalb einer Leuchtgasatmosphäre. Die obere Schicht wurde verworfen, um etwa abgesetzte Kohlespuren zu vermeiden. Nach sorgfältigem Auskochen mit Salzsäure und Waschen, wobei sich in vereinzelt Fällen selbstentzündliche Gase, vermutlich Borwasserstoffe zeigten, wurde ein Produkt von schwärzlichem Aussehen von etwa 70% durchschnittlichem Borgehalt in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Im Chlorstrom innerhalb eines mit Borsäure überzogenen Kohlerohres wurde aus dem sorgfältig getrockneten Produkt bei Temperaturen unter Rotglut  $\text{BCl}_3$  gewonnen. Einen Überblick über die Darstellungsart gibt Fig. 2.

Der Chlor aus der Bombe 1 geht durch ein Bleirohr durch die Waschflasche 2 in den Ofen mit den äußeren Quarzrohr 4, das mit der Bleikappe 3 gedichtet ist. Im Inneren befindet sich das Kohlerohr 5. Bleiflanschen 6 dichten Kohlerohr und Quarzrohr mit Hilfe zweier Eisenringe 7, so daß der Chlorstrom nur durch

das Kohlerohr geben kann. Dadurch wird der Vorteil erzielt, daß, falls sich an der Außenwandung etwas  $\text{SiCl}_4$  bilden sollte, infolge der behinderten Strömung und der außerordentlich verlangsamten Diffusion dieses kaum in das Vorratsgefäß gelangen kann. Sämtliche anderen Leitungen aus Glas und Quecksilberdichtungen sind aus der Figur ersichtlich. Der Kühler 8, bestehend aus einem weiten Schlangenrohr, ist sorgfältig mit Wärmeschutz umgeben und mit Kohlensäure gefüllt. Den Abschluß gegen die äußere Luft bildet das Schwefelsäuregefäß 9. Sobald das Vorratsgefäß 10, das zu Beginn der Operation etwas Quecksilber enthielt, und nachdem am

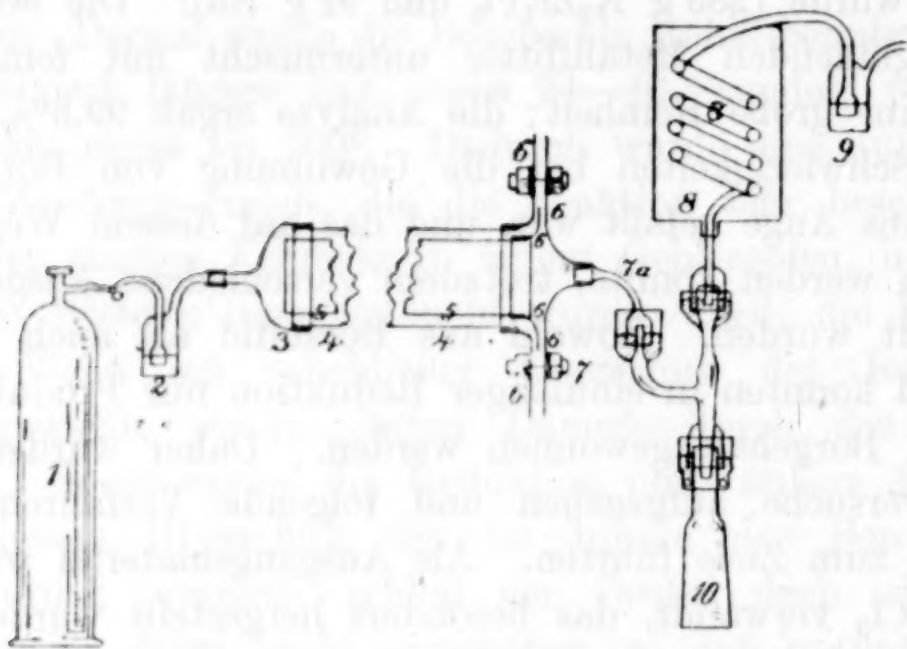


Fig. 2.

Schluß durch längeres Destillieren überschüssiges Chlor nach Möglichkeit entfernt war, abgeschmolzen war, wurde es unter öfterem Umschütteln eine Zeitlang stehen gelassen, bis die Farbe völlig wasserklar geworden war.

Darauf wurde es in einem besonderen Apparat, der ohne Öffnung ein wiederholtes Umdestillieren gestattete, mehrfach umdestilliert und in eine Bombe gefüllt. Den Destillationsapparat zeigt Fig. 2a.

Bei der Konstruktion desselben sowie bei der Durchführung eines Teiles der Versuche leistete Herr WALDNER wertvolle Dienste. Der eigentliche Apparat bestand im wesentlichen aus den Destillationsgefäßen I und II, den zugehörigen Quecksilberverschlüssen und Ventilen. II enthält die mehrfach zu destillierende Flüssigkeit. I ist das Auffangegefäß. Aus dem Vorratsgefäß 1 wird das  $\text{BCl}_3$  durch das Rohr 2 nach dem Kühler III getrieben, aus dem



das kondensierte Produkt in die Glocke I fällt, die unten durch Quecksilber abgedichtet ist, das mit Hilfe eines Schlauchgefäßes gehoben und gesenkt werden kann. Durch Senken des Quecksilberniveaus wird die Öffnung 3 der Tülle 4 frei, so daß das  $\text{BCl}_3$  in das Gefäß II durch das Verbindungsrohr abfließen kann. Gegen das Zurückfließen ist es durch den Glasschliff 5 geschützt. Durch Erhitzen wird das  $\text{BCl}_3$  wieder in das Gefäß I getrieben, und nachdem dann der Rest durch Aufheben des Schliffes 5 mit Hilfe des in

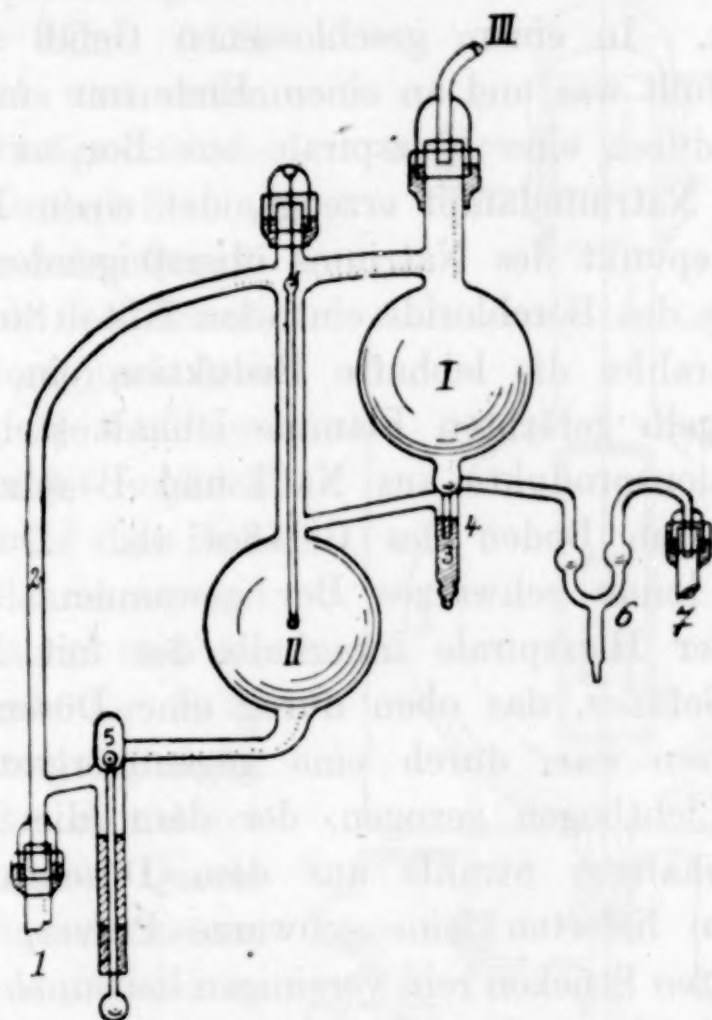


Fig. 2a.

Quecksilber gebetteten Stieles zum Abfluß gebracht ist, wiederum in II übergeführt. Der Prozeß kann beliebig oft wiederholt werden. Ein Thermometer in II zeigt die Destillationstemperatur an. Das U-förmige mit Quecksilber gefüllte Rohr 6 bildet den Abschluß nach dem Auffangegefäß 7. Durch Senken des Quecksilberspiegels darin bis zur Öffnung der Verbindung wird das gewonnene  $\text{BCl}_3$  in das gut gekühlte Vorratsgefäß 7 übergefüllt. Der Siedepunkt wurde bei etwa  $12.4^\circ$  gefunden. Die genauere Bestimmung des Siedepunktes stößt auf Schwierigkeiten, da die Verdampfungswärme sehr gering ist. Die Analyse ergab  $98.8\%$   $\text{BCl}_3$ , der Rest war Sauerstoff, der zum größten Teil vermutlich bei der Analyse hinein-

gekommen ist, da das  $\text{BCl}_3$  Sauerstoff sehr leicht aufnimmt. Das gewonnene  $\text{BCl}_3$  wurde in eine Bombe gefüllt, von der eine Bleileitung zu einem Glasbehälter führt. Alle Verbindungen usw. wurden durch Quecksilbernäpfe hergestellt. Es ist nicht anzunehmen, daß das so gewonnene Chlorid Spuren von Kohlenstoff enthält. Die Reduktion des  $\text{BCl}_3$  geschah nach dem ersten Verfahren mit Na; und zwar wurde innerhalb einer reinen  $\text{BCl}_3$ -Atmosphäre, die sich bequem innerhalb einer Glasglocke gewinnen läßt, eine Art Metallampfflamme, an deren Grenze die Reaktion vor sich ging, folgendermaßen erzeugt. In einem geschlossenen Gefäß aus reinem BN, das mit Na gefüllt war und an einem Ende nur eine kleine Öffnung besaß, wurde durch eine Heizspirale aus Bor mit Borkarbid, ein Überdruck an Natriumdampf erzeugt, der einen Dampfstrahl von einer den Siedepunkt des Natriums übersteigenden Temperatur in die Atmosphäre des Borchlorids eintreten läßt. Sofort setzt an der Grenze des Strahles die lebhafteste Reduktion ein, die Temperatur der glänzend gelb gefärbten Flamme lebhaft steigend. Die gebildeten Reaktionsprodukte aus NaCl und B setzten sich an der Wandung und am Boden des Gefäßes ab. Durch Auswaschen wurde daraus reines schwarzes Bor gewonnen. In einem Falle wurde statt der Heizspirale innerhalb des mit Natriumamalgam gefüllten BN-Gefäßes, das oben durch eine Düsenplatte aus Wolfram verschlossen war, durch eine gegenübergestellte Anode aus Wolfram ein Lichtbogen gezogen, der dann die Reaktionsflamme bildete, in lebhaftem Strahle aus dem Düsenraume austretend. Diese Verfahren lieferten feine schwarze Pulver, die sehr schwer sich zu kompakten Stücken rein vereinigen ließen, so daß an ihnen die Eigenschaften des kompakten Bors nicht untersucht werden konnten.

Es wurde daher schließlich folgendes zweites Verfahren eingeschlagen. Darnach wurde als Reduktionsmetall Eisen benutzt, das als chemisch rein, „Marke Kahlbaum“, in Stangen bezogen wurde und dann unter Vermeidung von Fetten usw. bis auf 0.3 mm heruntergezogen wurde. Aus dem Eisen gelang es durch Erhitzen in  $\text{BCl}_3$  sowohl Bor in Pulverform als auch in festen Stücken zu erhalten. Das Verfahren bot einige Schwierigkeiten, da das so gewonnene Bor sich als außerordentlich reaktionsfähig erwies. Sowohl Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff, als auch Kohlenoxyd wirkten schnell ein. Wegen des hohen elektrischen Widerstandes des Bors, der sehr viel größer ist als der des Eisens, war es nicht angängig, den Draht selber durch den Strom zu heizen, weil sich sofort helle



Punkte ausbildeten, an denen der Widerstand sehr schnell wächst und der Drahtkörper in kurzer Zeit zerstört wird, selbst wenn die Heizung sehr langsam stattfindet. Es wurde daher Ofenheizung angewandt. Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 3.

In den Ofen 1 sind die zu Spiralen gewundenen Drähte an einem Rahmen aus BN aufgehangen. Der Ofen befindet sich in der Glasglocke 3, die oben einen ringförmigen Quecksilberbecher aus Eisen 4 trägt, der zugleich als eine Elektrode dient. Die Glaskappe 5 bildet nach oben den Abschluß und trägt das Ableitungsrohr. Die andere Stromzuleitung führt durch den Quecksilberbecher 6 nach dem Eisenrohr 7 und von dort nach dem Ofen. Derselbe Quecksilberbecher aus Glas bildet zugleich die Eintrittsstelle für das Borchlorid, die mit Glasrohren und Quecksilberdichtungen mit der Bleischlange 8 und der  $\text{BCl}_3$ -Bombe 9 in Verbindung steht. Die Ableitung führt zu dem durch Schwefelsäure- oder Quecksilberflasche 10 abgeschlossenen Kühler 11, aus dem das kondensierte Chlorid in die Vorratsflasche 12 fließt. Sämtliche Verschlüsse sind aus Glas mit Quecksilberdichtungen gebildet.

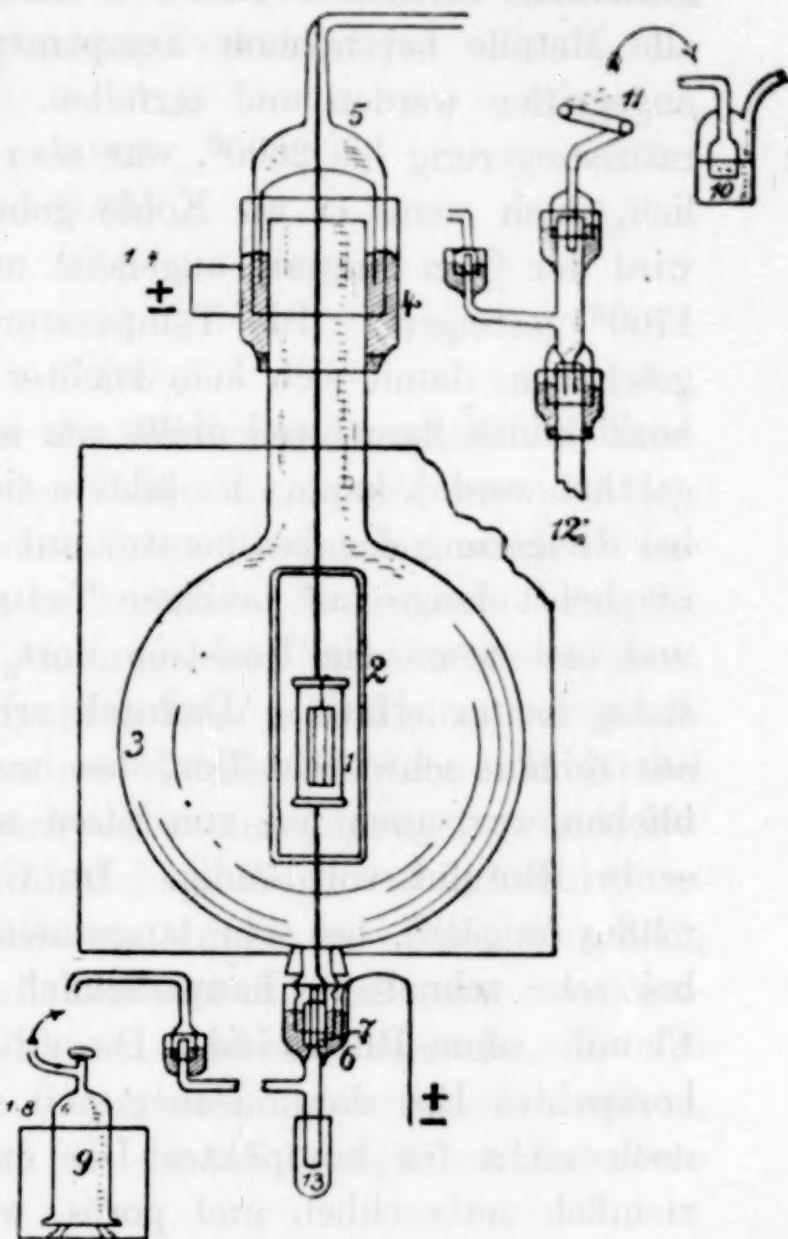


Fig. 3.

Von der Flasche 11 wurde Wasserstoff in die gesamte Apparatur geleitet, der bei 13 entweichen konnte. War der Apparat gut mit Wasserstoff gefüllt, so wurde ohne Kühlung der Außenglocke der Ofen bis in die Nähe der Rotglut erhitzt, um Adsorptionshäute und etwa enthaltenen Sauerstoff zu entfernen, mit Wasserstoff gespült und abgekühlt. Gleichzeitig wurde aus der Bombe  $\text{BCl}_3$  geführt, das bei 13 entweichen konnte und darauf die Öffnung 13 verschlossen; dann wurde der Apparat mit  $\text{BCl}_3$  gefüllt und Öffnung 12 verschlossen, sobald es sicher war, daß aller Wasserstoff aus der

Glocke entfernt war. Der Ofen besaß eine Zuleitung aus Wolfram. Der ganze Ofen war an einem Gestell aus schwer schmelzbarem Glase befestigt, das ziemlich kalt blieb, und das keinen Angriff des  $\text{BCl}_3$  zeigte. Desgleichen zeigte der Ofen, wenn Sauerstoff sorgfältig fern gehalten wurde, keine Veränderung, auch nicht nach wiederholten Versuchen. Das Heizrohr wurde nach manchen vergeblichen Versuchen aus Bor und Borkarbid hergestellt, da fast alle Metalle bei höherer Temperatur in der Borchloridatmosphäre angegriffen werden und zerfallen. Der Ofen vertrug eine Temperatursteigerung bis  $2000^\circ$ , war aber gegen Sauerstoff sehr empfindlich, auch wenn er an Kohle gebunden war. Nach der Füllung wird der Ofen langsam angeheizt und die Temperatur bis auf etwa  $1700^\circ$  gesteigert. Die Temperatursteigerung mußte sehr langsam geschehen, damit sich kein leichter schmelzbares kompaktes Eisenborid bilden kann, weil dieses nur sehr langsam restlos in Bor übergeführt werden kann. Es bildete sich zunächst nur  $\text{FeCl}_3$  und dann bei Steigerung der Temperatur auf Rotglut  $\text{FeCl}_2$ . Der Ofen wurde möglichst lange auf mäßiger Temperatur bis etwa  $800^\circ$  gehalten, und erst wenn die Reaktion dort zum Stillstand gekommen war, stetig weiter erhitzt. Dadurch erhielt man einen porösen Körper aus reinem schwarzen Bor, der, wenn er lange genug im Ofen geblieben war, auch frei von Eisen war. In Wasserstoff verschwand er bei Rotglut vollständig. Im Gebläse verbrannte er verhältnismäßig langsam, bei sehr langsamem Erhitzen zu rein weißem BN, bei sehr schnellem, hauptsächlich zu  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit glänzend grüner Flamme ohne Rückstand. Die erhaltenen Fäden stellten nun kein kompaktes Bor dar. Daher sind die an ihnen gefundenen Werte noch nicht für kompaktes Bor entscheidend. Die Fäden waren ziemlich zerbrechlich und porös, wie sich auch aus dem verschiedenen Rauminhalt der Reaktionskomponenten ergibt. Sie zeigten nur eine geringe Sinterungsfähigkeit. Sie wurden weiter lange Zeit in einer Borchloridatmosphäre durch hindurch gesandten Strom erhitzt und dauernde Brennversuche angestellt, über die später berichtet werden soll, da sie noch nicht vollkommen eindeutig abgeschlossen sind. Zunächst erscheint es nach den erhaltenen Daten zweifellos, daß dem reinen Bor eine erhebliche Leitfähigkeit zukommt, die einen geringen negativen Temperaturkoeffizienten aufweist. Es scheint außerordentlich temperaturbeständig zu sein; denn es gelang den Fäden durch Stromheizung bis zur höchsten Weißglut zu erhitzen. Eine Schmelzbarkeit konnte nicht nachgewiesen



werden. Trotzdem zwischen zwei Enden ein Bogen gezündet wurde, konnten keine Schmelzkuppen beobachtet werden. Dagegen scheint der Faden eine gewisse Sinterungsfähigkeit zu besitzen. Ein geringer Gehalt an Kohle und Eisen erzeugte Schmelzbarkeit im Lichtbogen. Eisen konnte im fertigen geglühten Faden nicht nachgewiesen werden.

Ein Faden z. B. von 0.3 mm Durchmesser und 5 cm Länge zeigte auf einen Dorn von 3 mm zur Spirale gewickelt in Borchlorid geglüht folgende Strom- und Spannungsverhältnisse:

60 Volt	0.05 A
80 „	0.065 „
90 „	0.08 „
102 „	0.10 „
123 „	0.13 „
130 „	0.139 „

Einen vollen Aufschluß über die Widerstandsverhältnisse kann man daraus nicht gewinnen, da der Faden noch porös war und sich beim dauernden Glühen etwas veränderte. Immerhin werden diese Werte dem wahren Verhalten nahe kommen, da mehrere Versuche höchstens Abweichungen von 10% unter gleichen Verhältnissen zeigten, nur daß der Widerstand des kompakten Bors noch kleiner sein wird.

Statt Eisen wurden auch andere Metalle benutzt, z. B. Nickel und Wolfram. Eisen verhielt sich dabei am günstigsten und war genügend rein zu erhalten. Auf ähnlichem Wege wurde auch reines pulverförmiges Bor erhalten. Ebenso wurde mit Hilfe von  $\text{SiCl}_4$  Silizium erhalten. Über das Verhalten und die Sinterung von kompaktem Bor in  $\text{BCl}_3$  und im Vakuum sind die Versuche, die aus äußeren Gründen eine längere Unterbrechung erfahren mußten, noch nicht abgeschlossen, so daß die darauf bezüglichen Resultate später berichtet werden sollen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird die Darstellung von Titan, Zirkon, Bor, Silizium beschrieben, 2. die angewandten Methoden waren eine Bombenmethode, Metaldampfflamme, Substitutionsmethode unter Verwendung von reinem Eisen.

Die vorstehende Arbeit wurde mit Mitteln, die Herr GRAETZ-Treptow zur Verfügung stellte, vom Verfasser in einem Lampenversuchslaboratorium in Treptow ausgeführt, das während des Krieges aufgelöst werden mußte.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1917.

## Zur Kenntnis der inneren Reibung wässriger Salzlösungen.

Von W. HERZ.

Mit 8 Figuren im Text.

Im Anschluß an meine früheren Versuche über die innere Reibung wässriger Salzlösungen<sup>1</sup> läßt sich zeigen, daß eine lineare Beziehung besteht zwischen den spezifischen Volumen der Lösungen und ihren absoluten Fluiditäten, d. h. den reziproken Werten der in C.-G.-S.-Einheiten ausgedrückten absoluten inneren Reibung. Es ergibt sich dieser Zusammenhang nach meinen Bestimmungen aus den folgenden Kurven und Tabellen, die für 25° gelten und in denen  $v$  die spezifischen Volume  $\frac{1}{d_{25/4}}$ ,  $\rho$  die absoluten inneren Reibungen und  $1:\rho$  die entsprechenden Fluiditäten bedeuten. Die geringen Abweichungen sind zweifellos auf Versuchsfehler zurückzuführen.

### Wässrige Lösungen von Salzen.

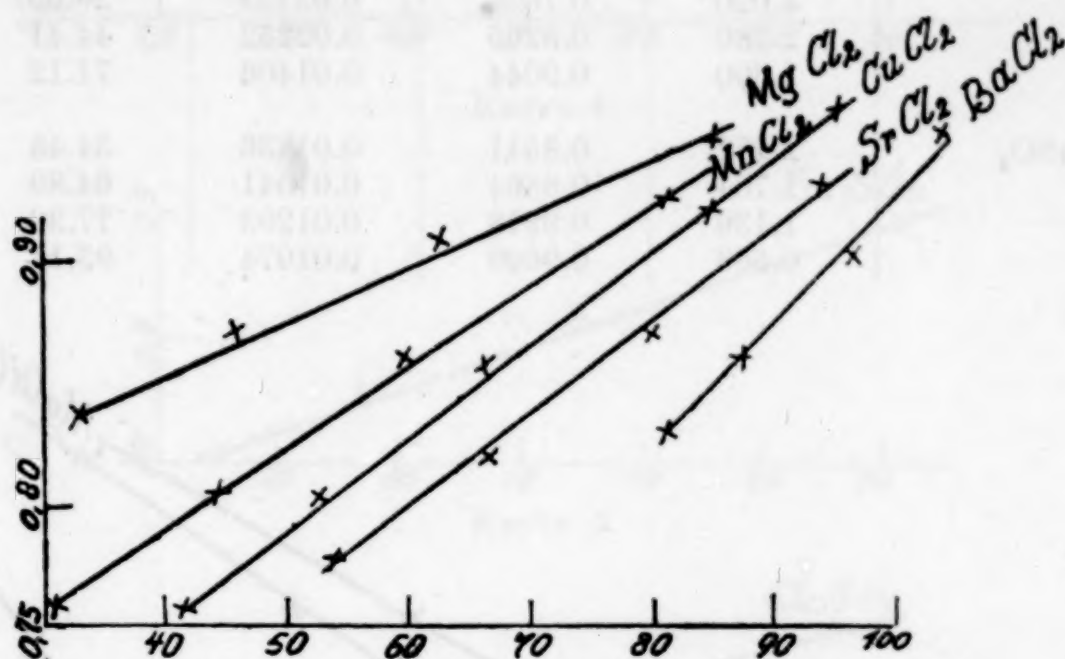
	Normalität <sup>2</sup>	$v$	$\rho$	$1:\rho$
BaCl <sub>2</sub>	2.456	0.8295	0.01239	80.73
	1.842	0.8628	0.01143	87.50
	1.228	0.9044	0.01037	96.40
	0.614	0.9514	0.00964	103.70
SrCl <sub>2</sub>	4.500	0.7764	0.01859	53.80
	3.375	0.8211	0.01513	66.11
	2.250	0.8729	0.01253	79.81
	1.125	0.9327	0.01065	93.89
MgCl <sub>2</sub>	5.600	0.8375	0.03032	32.98
	4.200	0.8714	0.02183	45.81
	2.800	0.9096	0.01593	62.77
	1.400	0.9533	0.01172	85.29
MnCl <sub>2</sub>	6.560	0.7591	0.03294	30.36
	4.920	0.8066	0.02255	44.34
	3.280	0.8615	0.01674	59.72
	1.640	0.9263	0.01237	80.85
CuCl <sub>2</sub>	5.864	0.7573	0.02404	41.60
	4.398	0.8039	0.01900	52.63
	2.932	0.8584	0.01508	66.31
	1.466	0.9236	0.01180	84.77
	0.733	0.9615	0.01047	95.50

<sup>1</sup> W. HERZ, Z. anorg. Chem. 86 (1914), 338; 89 (1914), 393.

<sup>2</sup> In Äquivalenten.



Tragen wir in einem Koordinatensystem die zusammengehörigen Werte von  $v$  und  $1 : \varrho$  als Ordinaten und Abszissen ein, so liegen die entsprechenden Punkte für jedes Salz auf einer Geraden, wie die Kurvenzeichnung 1 beweist, aus der auch noch hervorgeht, daß sich die Reihenfolge der inneren Reibungen nach der Größe des Metallatomgewichtes ordnet.



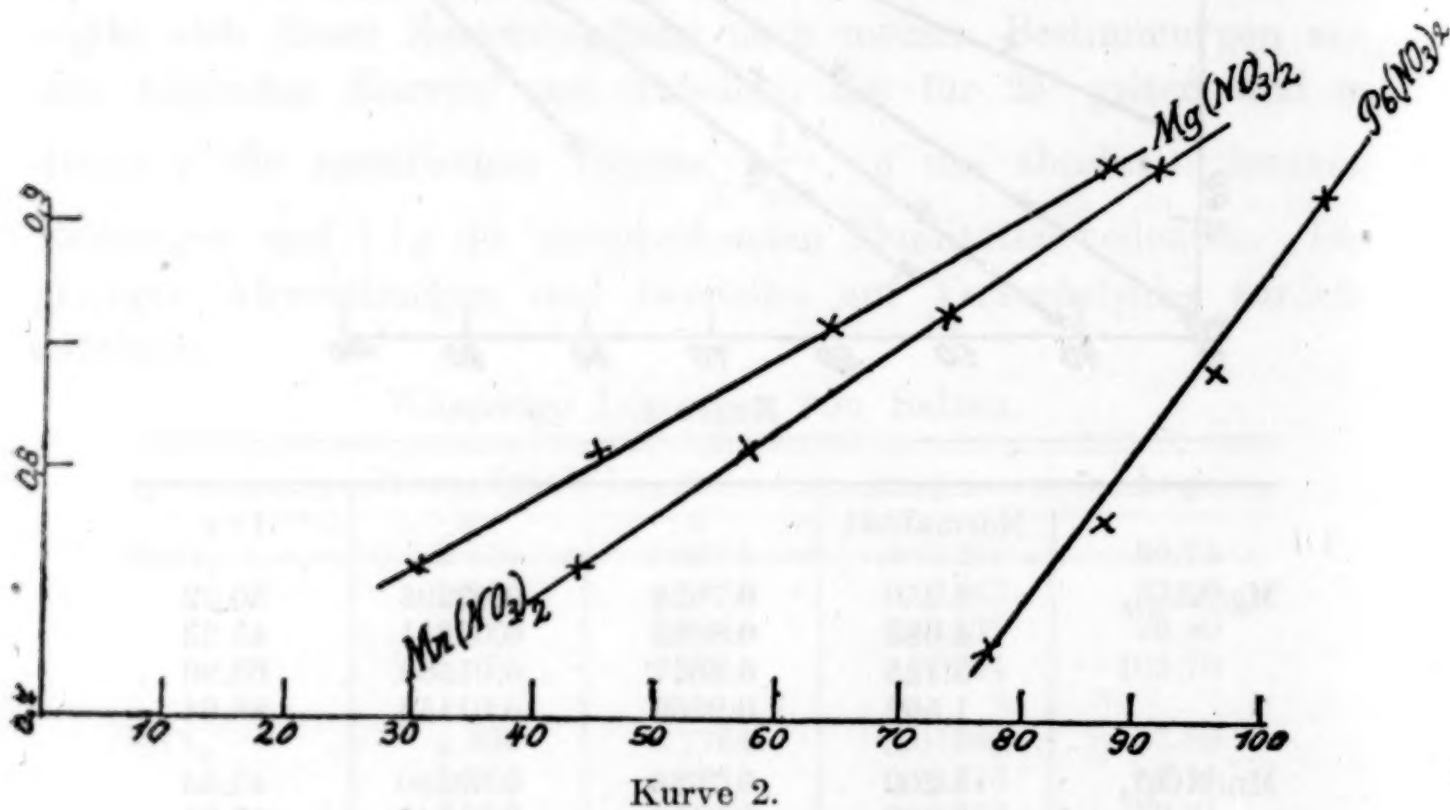
Kurve 1.

	Normalität	$v$	$\varrho$	$1 : \varrho$
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	6.250	0.7624	0.03298	30.32
	4.686	0.8089	0.02211	45.23
	3.125	0.8627	0.01564	63.96
	1.562	0.9269	0.01155	86.61
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	5.200	0.7638	0.02280	43.85
	3.900	0.8109	0.01748	57.21
	2.600	0.8652	0.01358	73.65
	1.300	0.9287	0.01104	90.54
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2.726	0.7295	0.01288	77.65
	2.044	0.7821	0.01158	86.35
	1.363	0.8438	0.01049	95.35
	0.682	0.9158	0.00958	104.43

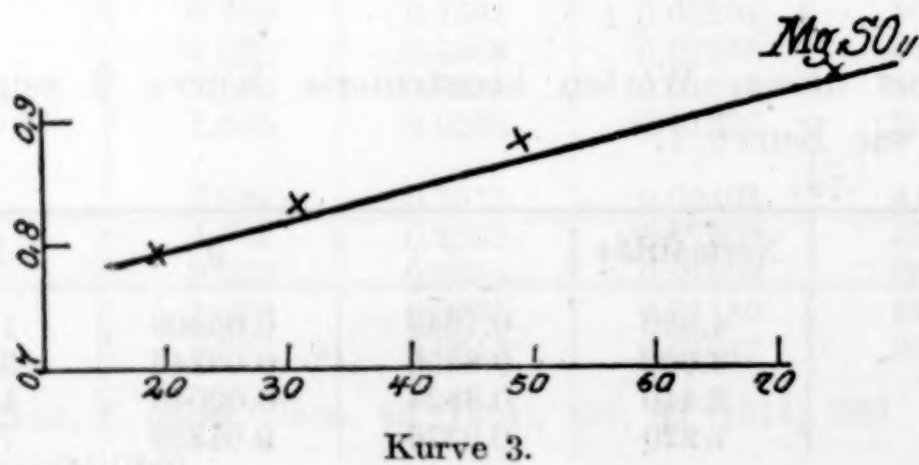
Die aus diesen Werten konstruierte Kurve 2 zeigt dasselbe Verhalten wie Kurve 1.

	Normalität	$v$	$\varrho$	$1 : \varrho$
$\text{MgSO}_4$	4.880	0.7949	0.05309	18.84
	3.660	0.8350	0.03243	30.83
	2.440	0.8824	0.02040	49.03
	1.220	0.9376	0.01339	74.69

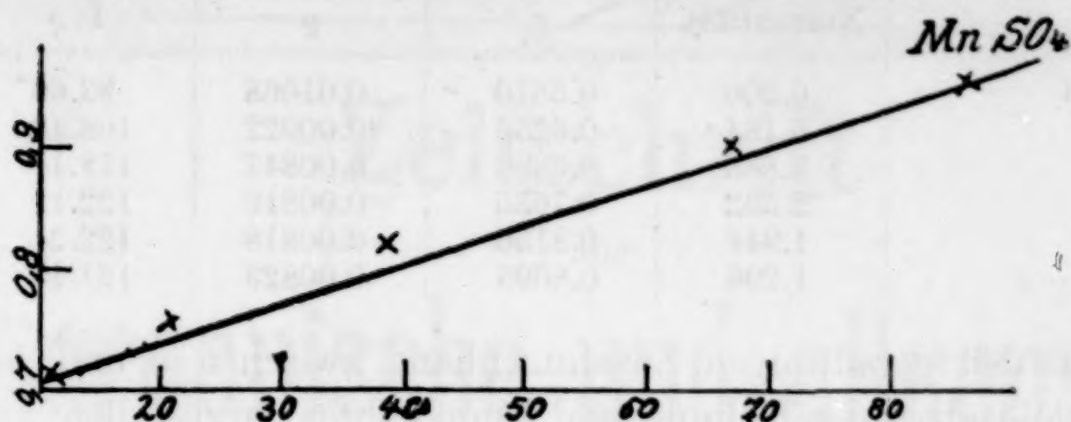
	Normalität	$v$	$\varrho$	$1 : \varrho$
$\text{MnSO}_4$	6.276	0.7093	0.09127	10.95
	4.707	0.7608	0.04854	20.60
	3.138	0.8237	0.02596	38.52
	1.569	0.9031	0.01494	66.90
	0.784	0.9502	0.01160	86.21
$\text{ZnSO}_4$	5.560	0.7107	0.06522	15.33
	4.020	0.7634	0.03753	26.65
	2.780	0.8265	0.02252	44.41
	1.390	0.9044	0.01406	71.12
$\text{CuSO}_4$	2.272	0.8541	0.01836	54.48
	1.704	0.8864	0.01541	64.89
	1.136	0.9218	0.01293	77.32
	0.568	0.9609	0.01074	93.11



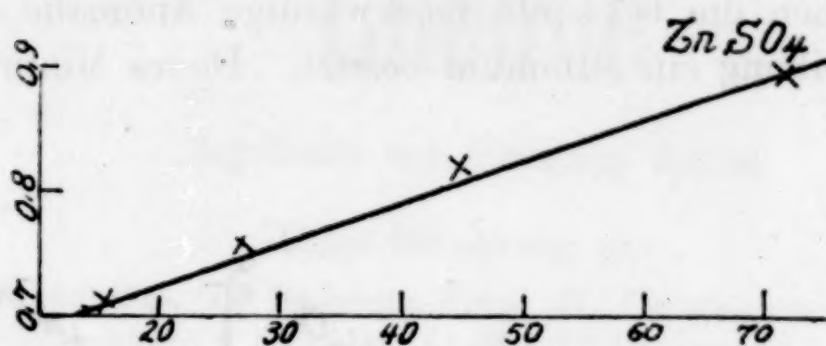
Die Kurven dieser 4 Sulfate aus  $v$  und  $1 : \varrho$  lassen sich nicht gut auf einem Blatte zusammen zeichnen, da die Linien nahe beieinander liegen. Die lineare Beziehung zwischen  $v$  und  $1 : \varrho$  geht aus den Einzelkonstruktionen der Kurven 3—6 hervor.



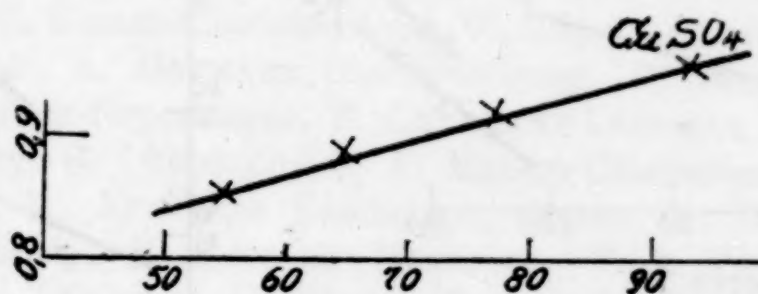




Kurve 4.



Kurve 5.

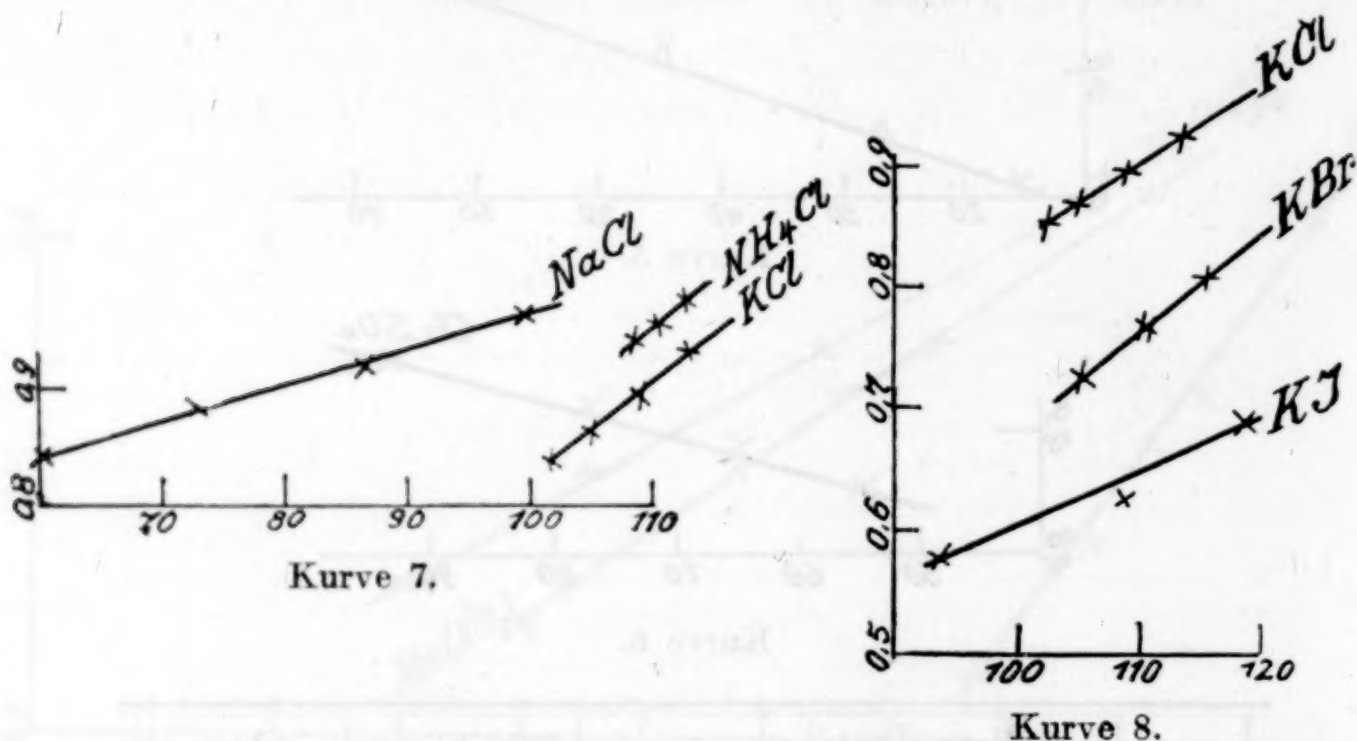


Kurve 6.

	Normalität	$v$	$\eta$	$1 : \eta$
NaCl	5.000	0.8452	0.01666	60.01
	3.750	0.8786	0.01371	72.93
	2.500	0.9144	0.01156	86.48
	1.250	0.9566	0.01000	99.94
KCl	4.174	0.8487	0.00982	101.85
	3.757	0.8627	0.00955	104.72
	2.818	0.8928	0.00916	109.22
	1.879	0.9239	0.00884	113.09
NH <sub>4</sub> Cl	5.071	0.9363	0.00928	107.74
	3.803	0.9506	0.00907	110.19
	2.536	0.9666	0.00897	111.51
	1.268	0.9839	0.00893	111.96
KBr	4.710	0.7248	0.00950	105.21
	3.917	0.7606	0.00905	110.52
	2.938	0.8084	0.00871	114.83
	1.958	0.8636	0.00860	116.24
	0.979	0.9285	0.00866	115.42
	0.490	0.9641	0.00883	113.20

	Normalität	$\nu$	$\eta$	1: $\eta$
KJ	6.200	0.5810	0.01068	93.66
	5.184	0.6253	0.00922	108.48
	3.888	0.6896	0.00847	118.11
	2.592	0.7685	0.00819	122.11
	1.944	0.8156	0.00818	122.24
	1.296	0.8693	0.00823	121.45

Um den geradlinigen Zusammenhang zwischen  $\nu$  und 1:  $\eta$  bei den Haloidsalzen des Kaliums und Ammoniums darzustellen, kommen nur die höheren Konzentrationen in Betracht, da bei niedrigen Konzentrationen die bekannte merkwürdige Anomalie besteht, daß die innere Reibung ein Minimum besitzt. Dieses Minimum ist beim



Jodkalium am stärksten ausgeprägt, und daher stimmt bei diesem die geradlinige Darstellung am schlechtesten, während bei den anderen Salzen diese Beziehung deutlich aus den Kurven 7 und 8 hervorgeht.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Über eine analoge Beziehung flüssiger Gemische bei wechselnden Temperaturen hat BATSCHINSKY [*Zeitsch. phys. Chem.* 84 (1913) 643 und *Phys. Zeitschr.* 13 (1912) 1157] berichtet.

**Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität, 21. März 1917.**

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1917.